

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002204010 A**

(43) Date of publication of application: **19.07.02**

(51) Int. Cl

**H01L 43/08**  
**G01R 33/09**  
**H01F 10/16**  
**H01F 10/32**  
**H01F 41/18**  
**H01L 27/105**  
**H01L 43/12**

(21) Application number: **2001249934**

(22) Date of filing: **21.08.01**

(30) Priority: **21.08.00 JP 2000249340**  
**30.10.00 JP 2000330254**

(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**

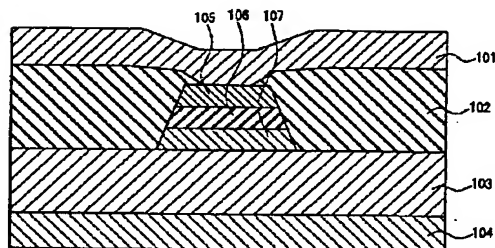
(72) Inventor: **HIRAMOTO MASAYOSHI**  
**MATSUKAWA NOZOMI**  
**ODAKAWA AKIHIRO**  
**IJIMA KENJI**  
**SAKAKIMA HIROSHI**

**(54) MAGNETORESISTANCE ELEMENT**

**(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a vertical current type magnetoresistance element for achieving low anti-magnetic force, high MR, and high heat resistance that have been difficult conventionally.

**SOLUTION:** The magnetoresistance element includes an intermediate layer and a pair of magnetic layers for pinching the intermediate layer while a free magnetic layer or a fixed magnetic layer out of the magnetic layer is a multilayer film made of at least a layer of non-magnetic body layer and a magnetic layer for pinching the non-magnetic body, and an element area that is prescribed as the area of the intermediate layer for allowing current that flows vertically to the film surface to pass is  $1,000 \mu\text{m}^2$  or less.



COPYRIGHT: (C)2002,JPO



(19)日本国特許庁 (J P)

## (12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-204010

(P 2002-204010A)

(43)公開日 平成14年7月19日(2002.7.19)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト <sup>7</sup> (参考)
H01L 43/08		H01L 43/08	Z 2G017
G01R 33/09		H01F 10/16	5E049
H01F 10/16		10/32	5F083
10/32		41/18	
41/18		H01L 43/12	

審査請求 有 請求項の数56 O L (全39頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2001-249934(P 2001-249934)	(71)出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22)出願日	平成13年8月21日(2001.8.21)	(72)発明者	平本 雅祥 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2000-249340(P 2000-249340)	(72)発明者	松川 望 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(32)優先日	平成12年8月21日(2000.8.21)	(74)代理人	110000040 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ
(33)優先権主張国	日本 (J P)		
(31)優先権主張番号	特願2000-330254(P 2000-330254)		
(32)優先日	平成12年10月30日(2000.10.30)		
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

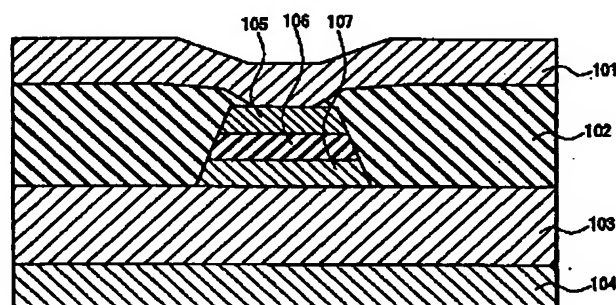
最終頁に続く

(54)【発明の名称】磁気抵抗素子

(57)【要約】

【課題】

【解決手段】 中間層と、この中間層を挟持する一対の磁性層とを含み、磁性層のうちの自由磁性層または固定磁性層が、少なくとも1層の非磁性体層と、前記非磁性体層を挟持する磁性体層とからなる多層膜であり、かつ膜面に垂直に流れる電流が通過する前記中間層の面積として規定される素子面積が $1000\mu\text{m}^2$ 以下である磁気抵抗素子を提供する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 中間層と、前記中間層を挟持する一対の磁性層とを含み、前記磁性層の一方が、他方の磁性層よりも外部磁界に対して磁化回転しやすい自由磁性層であり、前記自由磁性層が、少なくとも1層の非磁性体層と、前記非磁性体層を挟持する磁性体層とからなる多層膜であり、かつ膜面に垂直に流れる電流が通過する前記中間層の面積として規定される素子面積が $1000\mu\text{m}^2$ 以下であることを特徴とする磁気抵抗素子。

【請求項2】 自由磁性層の面積が、素子面積よりも広い請求項1に記載の磁気抵抗素子。

【請求項3】 自由磁性層において、中間層側より $m$ 番目 ( $m$ は1以上の整数) に配置された磁性体層を磁性体層 $m$ とし、前記磁性体層 $m$ の平均飽和磁化を $M_m$ 、平均膜厚を $d_m$ とそれぞれ表示したときに、 $m$ が奇数である層の $M_m \times d_m$ の総和が、 $m$ が偶数である層の $M_m \times d_m$ の総和と実質的に等しい請求項1に記載の磁気抵抗素子。

【請求項4】 非磁性層の厚み $d$ が、 $2.6\text{nm} \leq d < 10\text{nm}$ の範囲にある請求項3に記載の磁気抵抗素子。

【請求項5】 自由磁性層において、中間層側より $m$ 番目 ( $m$ は1以上の整数) に配置された磁性体層を磁性体層 $m$ とし、前記磁性体層 $m$ の平均飽和磁化を $M_m$ 、平均膜厚を $d_m$ とそれぞれ表示したときに、 $m$ が奇数である層の $M_m \times d_m$ の総和が、 $m$ が偶数である層の $M_m \times d_m$ の総和と相違する請求項1または2に記載の磁気抵抗素子。

【請求項6】 非磁性層の厚み $d$ が、 $2.6\text{nm} \leq d < 10\text{nm}$ の範囲にある請求項5に記載の磁気抵抗素子。

【請求項7】 非磁性層の厚み $d$ が、 $0.3\text{nm} < d < 2.6\text{nm}$ の範囲にある請求項5に記載の磁気抵抗素子。

【請求項8】 自由磁性層が、中間層側より順に積層された、第1磁性体層、非磁性体層、第2磁性体層を含み、前記第1磁性体層の平均膜厚を $d_1$ 、平均飽和磁化を $M_1$ 、前記第2磁性体層の平均膜厚を $d_2$ 、平均飽和磁化を $M_2$ とそれぞれ表示したときに、

$$1.1 < (M_1 \times d_1 + M_2 \times d_2) / S < 2.0$$

(ただし、 $S$ は、 $M_1 \times d_1 - M_2 \times d_2$ の絶対値である)が成立し、かつ、

①  $M_1 \times d_1 - M_2 \times d_2 > 0$ であるときには、前記第1磁性体層の実効膜厚 $d_{11}$ を、 $d_{11} = (M_1 \times d_1 - M_2 \times d_2) / M_1$ として、

②  $M_1 \times d_1 - M_2 \times d_2 < 0$ であるときには、前記第2磁性体層の実効膜厚 $d_{22}$ を、 $d_{22} = (M_2 \times d_2 - M_1 \times d_1) / M_2$ として、

前記実効膜厚 $d_{11}$ または $d_{22}$ と前記自由磁性層の面形状とから求められる、外部磁界の印加方向における前記自由磁性層の面内の反磁界係数を $N_m$ とすると、 $N_m < 0.02$ である請求項5～7のいずれかに記載の磁気

抵抗素子。

【請求項9】 自由磁性層が、中間層側より順に積層された、第1磁性体層、非磁性体層、第2磁性体層を含み、前記第1磁性体層の平均膜厚を $d_1$ 、平均飽和磁化を $M_1$ 、前記第2磁性体層の平均膜厚を $d_2$ 、平均飽和磁化を $M_2$ とそれぞれ表示したときに、 $M_2 \times d_2 > M_1 \times d_1$ が成立し、かつ、前記第2磁性体層が軟磁性材料または硬質磁性材料から構成され、前記第1磁性体層が少なくとも中間層との界面では高スピン分極率材料から構成されている請求項5～8のいずれかに記載の磁気抵抗素子。

【請求項10】 自由磁性層が、中間層側から順に積層された、第1磁性体層、非磁性体層、第2磁性体層を含み、前記第1磁性体層の平均膜厚を $d_1$ 、平均飽和磁化を $M_1$ 、前記第2磁性体層の平均膜厚を $d_2$ 、平均飽和磁化を $M_2$ とそれぞれ表示したときに、 $M_2 \times d_2 > M_1 \times d_1$ が成立し、かつ、外部磁化の変化に対し、磁気抵抗値が少なくとも一つの極大値または極小値を示す請求項5～9のいずれかに記載の磁気抵抗素子。

【請求項11】 自由磁性層が、中間層側から順に積層された、第1磁性体層、第1非磁性体層、第2磁性体層、第2非磁性体層、第3磁性体層を含み、前記磁性体層 $n$ の平均膜厚を $d_n$ 、平均飽和磁化を $M_n$  ( $n$ は1、2または3)とそれぞれ表示したときに、 $M_3 \times d_3 > M_1 \times d_1$ および $M_3 \times d_3 > M_2 \times d_2$ が成立し、かつ、

前記第1磁性体層と前記第2磁性体層との結合磁界の大きさが、前記第3磁性体層のメモリ反転磁界よりも小さく、前記第3磁性体層の磁化のメモリ方向に前記メモリ反転磁界以下かつ前記結合磁界以上の磁界を印加しておくことで、前記第3磁性体層の磁化状態を検出する請求項5～10のいずれかに磁気抵抗素子。

【請求項12】 多層膜からなる自由磁性層が2層の中間層に挟まれた構成を含む請求項5～11のいずれかに記載の磁気抵抗素子。

【請求項13】 多層膜からなる自由磁性層が、 $2n$ 層 ( $n$ は1以上の整数) の磁性体層と ( $2n-1$ ) 層の非磁性体層とが交互に積層された構成を有する請求項12に記載の磁気抵抗素子。

【請求項14】 第1固定磁性層、第1中間層、自由磁性層、第2中間層、第2固定磁性層がこの順に積層された構成を含み、前記自由磁性層が、前記第1固定磁性層側から、第1磁性体層、非磁性体層、第2磁性体層がこの順に積層された多層膜であり、前記磁性体層 $n$  ( $n$ は1または2) の平均膜厚を $d_n$ 、平均飽和磁化を $M_n$ とすると、 $M_2 \times d_2 \neq M_1 \times d_1$ である請求項13に記載の磁気抵抗素子。

【請求項15】 多層膜からなる自由磁性層が、( $2n+1$ ) 層 ( $n$ は1以上の整数) の磁性体層と、 $2n$ 層の

非磁性体層とが交互に積層された構成を有する請求項12に記載の磁気抵抗素子。

【請求項16】 第1固定磁性層、第1中間層、自由磁性層、第2中間層、第2固定磁性層とがこの順に積層された構成を含み、前記自由磁性層が、前記第1固定磁性層側から、第1磁性体層、第1非磁性体層、第2磁性体層、第2非磁性体層、第3磁性体層がこの順に積層された多層膜であり、前記磁性体層 $n$  ( $n$ は1、2または3)の平均膜厚を $d_n$ 、平均飽和磁化を $M_n$ とすると、 $M_3 \times d_3 + M_1 \times d_1 \neq M_2 \times d_2$ である請求項15

に記載の磁気抵抗素子。

【請求項17】 自由磁性層に含まれる磁性体層の少なくとも1層が、残りの磁性体層の少なくとも1つと異なる大きさの保磁力または飽和磁化を有する請求項1~16のいずれかに記載の磁気抵抗素子。

【請求項18】 自由磁性層が、中間層側から順に積層された、第1磁性体層、非磁性体層、第2磁性体層を含み、前記第1磁性体層の平均膜厚を $d_1$ 、平均飽和磁化を $M_1$ 、前記第2磁性体層の平均膜厚を $d_2$ 、平均飽和磁化を $M_2$ とそれぞれ表示したときに、 $M_2 \times d_2 > M_1 \times d_1$ である請求項5~9のいずれかに記載の磁気抵抗素子Aと、

自由磁性層が、中間層側から第3磁性体層、第4磁性層を含み、前記第3磁性体層の平均膜厚を $d_3$ 、平均飽和磁化を $M_3$ 、前記第4磁性体層の平均膜厚を $d_4$ 、平均飽和磁化を $M_4$ とそれぞれ表示したときに、 $M_3 \times d_3 > M_4 \times d_4$ である磁気抵抗素子Bとを含み、

前記素子Aおよび前記素子Bが、同一の外部磁場に対して応答し、かつ前記素子Aおよび前記素子Bの互いの出力を加算または減算をすることを特徴とする磁気抵抗素子。

【請求項19】 中間層と、前記中間層を挟持する一対の磁性層とを含み、前記磁性層の一方が、他方の磁性層よりも外部磁界に対して磁化回転しにくい固定磁性層であり、前記固定磁性層が、少なくとも1層の非磁性体層と、前記非磁性体層を挟持する磁性体層とからなる多層膜であって、前記非磁性体層の厚み $d$ が $0.3 \text{ nm} < d < 2.6 \text{ nm}$ の範囲にあり、前記固定磁性層が、下地層または反強磁性体層と接し、かつ膜面に垂直に流れる電流が通過する前記中間層の面積として規定される素子面積が $1000 \mu\text{m}^2$ 以下であることを特徴とする磁気抵抗素子。

【請求項20】 固定磁性層において、中間層側より $m$ 番目 ( $m$ は1以上の整数)に配置された磁性体層を磁性体層 $m$ とし、前記磁性体層 $m$ の平均飽和磁化を $M_m$ 、平均膜厚を $d_m$ とそれぞれ表示したときに、 $m$ が奇数である $M_m \times d_m$ の総和が、 $m$ が偶数である $M_m \times d_m$ の総和と実質的に等しい請求項19に記載の磁気抵抗素子。

【請求項21】 中間層側より、 $2n$ 層 ( $n$ は1以上の

整数)の磁性体層と $(2n-1)$ 層の非磁性体層とが交互に積層された固定磁性層を有する磁気抵抗素子Aと、中間層側より、 $(2n+1)$ 層の磁性体層と $2n$ の非磁性体層とが交互に積層された固定磁性層を有する磁気抵抗素子Bとを含み、

前記素子Aおよび前記素子Bの少なくとも一方が、請求項19または20に記載の磁気抵抗素子であり、前記素子Aおよび前記素子Bが、同一の外部磁場に対して応答し、かつ前記素子Aおよび前記素子Bの互いの出力を加算または減算をすることを特徴とする磁気抵抗素子。

【請求項22】 非磁性体層が、酸化物、窒化物、炭化物および硼化物から選ばれる少なくとも1種を含む導電体である請求項19~21のいずれかに記載の磁気抵抗素子。

【請求項23】 非磁性体層が、酸化物、窒化物、炭化物および硼化物から選ばれる少なくとも1層の非磁性体と、少なくとも1層の非磁性金属との多層膜である請求項22に記載の磁気抵抗素子。

【請求項24】 下地層を有し、前記下地層が、IVa~VIa族およびVIII族 (ただし、Fe、CoおよびNiを除く) およびCuから選ばれる少なくとも1種の元素からなる請求項19~23のいずれかに記載の磁気抵抗素子。

【請求項25】 磁性体層と接する下地層を有し、前記下地層と前記磁性体層とがともにfccおよびhcpから選ばれる少なくとも1つの結晶構造を含むか、あるいは前記下地層と前記磁性体層とがともにbcc構造を含む請求項19~24のいずれかに記載の磁気抵抗素子。

【請求項26】 反強磁性体層を有し、前記反強磁性体層が、Mn、Tc、Ru、Rh、Re、Os、Ir、Pd、Pt、Ag、AuおよびAlから選ばれる少なくとも1種と、Crとを含む請求項19~25のいずれかに記載の磁気抵抗素子。

【請求項27】 反強磁性体層が、式 $\text{Cr}_{1-X}\text{Me}_X$  (Meは、Re、RuおよびRhから選ばれる少なくとも1種、 $0.1 \leq X \leq 20$ )により示される組成を有する請求項26に記載の磁気抵抗素子。

【請求項28】 反強磁性体層を有し、前記反強磁性体層が、式 $\text{Mn}_{1-X}\text{Me}_X$  (MeはPdおよびPtから選ばれる少なくとも1種、 $40 \leq X \leq 55$ )により示される組成を有する請求項19~25のいずれかに記載の磁気抵抗素子。

【請求項29】 反強磁性体層および下地層を含み、前記下地層上に前記反強磁性体層が形成され、前記下地層と前記反強磁性体層とがともにfcc、fct、hcpおよびhctから選ばれる少なくとも1つの結晶構造を含むか、あるいは前記下地層と前記反強磁性体層とがともにbcc構造を含む請求項19~24のいずれかに記載の磁気抵抗素子。

【請求項30】 下地層が、NiFeまたはNiFeCrからなり、少なくとも $300^\circ\text{C}$ 以上の熱処理を経て形成された請求項29に記載の磁気抵抗素子。

【請求項31】 磁性体層と接する反強磁性体層を有し、前記磁性体層がCoである請求項19～30のいずれかに記載の磁気抵抗素子。

【請求項32】 反強磁性体層および非磁性体層から選ばれる少なくとも一方と接する磁性体層の少なくとも一つが、酸素、窒素および炭素から選ばれる少なくとも1種を含有する強磁性体である請求項19～31のいずれかに記載の磁気抵抗素子。

【請求項33】 反強磁性体層および非磁性体層から選ばれる少なくとも一方と接する磁性体層の少なくとも一つが、アモルファス強磁性体である請求項19～32のいずれかに記載の磁気抵抗素子。

【請求項34】 反強磁性体層を有し、固定磁性層の厚みを $df$ 、前記反強磁性体の厚みを $da$ とすると、  
 $2\text{ nm} \leq df \leq 50\text{ nm}$ 、  
 $5\text{ nm} \leq da \leq 100\text{ nm}$   
 $0.1 \leq df/da \leq 5$

が成立する請求項19～33のいずれかに記載の磁気抵抗素子。

【請求項35】 請求項1～34のいずれかに記載の磁気抵抗素子であって、多層膜からなる下部電極上に形成された磁気抵抗素子。

【請求項36】 多層膜が、Ag、Au、AlおよびCuから選ばれる少なくとも1種を主成分とする高導電性金属層と、IVa～VIa族およびVIII族から選ばれる少なくとも1種の元素を主成分とする金属、または導電性酸化物、導電性窒化物および導電性炭化物から選ばれる化合物からなる粒成長抑制層との多層構造を有する請求項35に記載の磁気抵抗素子。

【請求項37】 中間層が、酸素、窒素、炭素および硼素から選ばれる少なくとも1種を含む絶縁体または半導体である請求項1～36のいずれかに記載の磁気抵抗素子。

【請求項38】 中間層が、遷移金属から選ばれる少なくとも1種の元素からなる金属、または遷移金属と酸素、窒素および炭素から選ばれる少なくとも1種との導電性化合物からなり、素子面積が $0.01\mu\text{m}^2$ 以下である請求項1～37のいずれかに記載の磁気抵抗素子。

【請求項39】 中間層を挟持する磁性層の少なくとも一方が、酸素、窒素もしくは炭素を含有する強磁性体、またはアモルファス強磁性体を含む請求項38に記載の磁気抵抗素子。

【請求項40】 外部磁界に対して磁化回転しやすい自由磁性層を磁気メモリ層とする請求項1～39のいずれかに記載の磁気抵抗素子。

【請求項41】 さらにフラックスガイドを有する請求項1～40のいずれかに記載の磁気抵抗素子。

【請求項42】 自由磁性層の少なくとも一部をフラックスガイドとする請求項41に記載の磁気抵抗素子。

【請求項43】 自由磁性層の素子形状の最長幅を $a$ 、

最短幅を $b$ とすると、 $1.5 < a/b < 10$ が成立する請求項1～42のいずれかに記載の磁気抵抗素子。

【請求項44】 請求項1～43のいずれかに記載の磁気抵抗素子の製造方法であって、 $300^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$ の熱処理後に、 $200^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ で磁場中熱処理を施すことを特徴とする磁気抵抗素子の製造方法。

【請求項45】 請求項1～43のいずれかに記載の磁気抵抗素子の製造方法であって、 $300^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$ の磁場中熱処理を施すことを特徴とする磁気抵抗素子の製造方法。

【請求項46】 請求項1～43のいずれかに記載の磁気抵抗素子の製造方法であって、基板上に、反強磁性体層、固定磁性層、中間層および自由磁性層を含む多層膜を形成し、 $200^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ で磁場中熱処理を行うことにより一軸異方性を付与し、 $300^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$ の還元雰囲気中で熱処理を行うことを特徴とする磁気抵抗素子の製造方法。

【請求項47】 請求項1～43のいずれかに記載の磁気抵抗素子を複数個搭載し、かつ電磁波による通信情報を磁気抵抗素子の自由磁性層に保存することを特徴とした情報通信端末。

【請求項48】 第1固定磁性層、第1中間層、第1自由磁性層、非磁性導電層、第2自由磁性層、第2中間層、第2固定磁性層がこの順に積層された構成を含み、前記第1自由磁性層および前記第2自由磁性層の少なくとも一方が、磁性体層と非磁性体層とが交互に積層された構成を有する請求項12に記載の磁気抵抗素子。

【請求項49】 非磁性導電層に隣接する磁性体層の磁化方向が、互いに反平行である請求項48に記載の磁気抵抗素子。

【請求項50】 非磁性導電層の厚みが、 $2.6\text{ nm} \sim 50\text{ nm}$ である請求項48に記載の磁気抵抗素子。

【請求項51】 4層の固定磁性層と2層の自由磁性層と4層の中間層とを含む、前記自由磁性層の少なくとも一方が、磁性体層と非磁性体層とが交互に積層された構成を有する請求項12に記載の磁気抵抗素子。

【請求項52】 固定磁性層、中間層および自由磁性層の順に積層された多層構成を含み、前記自由磁性層がバッファ層と接し、前記バッファ層が、前記バッファ層と接する磁性体組成に非磁性元素を $10\text{ wt}\% \sim 50\text{ wt}\%$ 添加した組成であり、かつ前記組成の飽和磁化が $0.2\text{ T}$ 以下である請求項1～43、48～51のいずれかに記載の磁気抵抗素子。

【請求項53】 バッファ層中に、少なくともCr、MoおよびWから選ばれる少なくとも1種が含まれる請求項52に記載の磁気抵抗素子。

【請求項54】 自由磁性層が、少なくとも1層の非磁性体層と、前記非磁性体層を挟持する磁性体層とを含み、前記磁性体層の膜厚の合計が、 $4\text{ nm}$ 以上である請求項1～43、48～53のいずれかに記載の磁気抵抗

素子。

【請求項 55】 非磁性体層が、酸化物、窒化物、炭化物および硼化物から選ばれる少なくとも 1 種を含む導電体である請求項 1～18 のいずれかに記載の磁気抵抗素子。

【請求項 56】 非磁性体層が、酸化物、窒化物、炭化物および硼化物から選ばれる少なくとも 1 層の非磁性体と、少なくとも 1 層の非磁性金属との多層膜である請求項 55 に記載の磁気抵抗素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、情報通信端末などに使用される磁気ランダム・アクセス・メモリ (MRAM) 等に広く使用される磁気抵抗素子および製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】強磁性体／中間層／強磁性体を基本構成とする多層膜に中間層を横切るように電流を流した場合、中間層がトンネル絶縁層であるときスピントンネル効果、また中間層が Cu などの導電性金属であるとき CPP (Current perpendicular to the plane) - GMR 効果による磁気抵抗効果が生じることが知られている。何れの磁気抵抗効果も、中間層を挟む磁性体間の磁化相対角の大きさに依存し、前者では、両磁性体間に流れるトンネル電子の遷移確率が相対角に応じて変化することにより、また後者では、スピン依存散乱が変化することにより磁気抵抗効果が生じる。

【0003】この TMR 素子を磁気ヘッドあるいは MRAM へ用いる場合には、中間層を挟む 2 層の磁性体の一方を FeMn や IrMn といった反強磁性材料と積層することで外部磁界に対して磁化回転が困難な固定磁性層とし、残りの一方を外部磁界に対して磁化回転が容易な自由磁性層とすることがある (スピンバルブ型素子)。

【0004】これらの垂直電流型磁気抵抗素子を、例えば磁気ヘッドあるいは MRAM のメモリ素子へ応用する場合、高記録密度、高実装密度の要求から、例えばテープメディアの再生素子としては、電流が流れる中間層の面積 (素子面積) を数  $1000 \mu\text{m}^2$  以下とすることが必要となる。特に、HDD、MRAM 等では数  $\mu\text{m}^2$  以下の素子面積が要求される。比較的素子面積が大きな場合、自由磁性層内には磁区が形成されやすい。このため、再生素子としては、磁壁移動によるバルクハウゼンノイズ、MRAM のメモリ動作としてはスイッチング磁化の不安定性が課題となる。一方、素子面積に対して自由磁性層の膜厚が無視できなくなる領域では、形状異方性による反磁界が大きくなるために、特に再生ヘッドとして用いる場合、抗磁力の増大にともなう再生感度の低下が課題となる。また、MRAM のメモリとして用いる場合では、反転磁界の増大が課題となる。

【0005】反磁界を抑制するためには、自由磁性層の

膜厚を薄くすればよい。しかしながらサブミクロン以下では、反磁界抑制のために必要な磁性層の膜厚は  $1 \text{ nm}$  以下となり、磁性体の物理的膜厚限界を下回る。

【0006】TMR 素子を MRAM にする場合、半導体プロセスの水素シンターやパッシベーション作製プロセスにおいて、 $400^\circ\text{C}$  程度の熱処理が行われる。しかしながら、従来の IrMn や FeMn を磁性層と接するように配置した固定層では、 $300^\circ\text{C}$  程度以上で、Mn の拡散によって、磁性層のスピン分極率の低下と、反強磁性体の組成ずれによるピン磁界の低下により、MR が低下することが報告されている (S. Cardoso et. al. J. Appl. Phys. 87, 6058 (2000))。

【0007】従来考案されている不揮発性 MRAM 素子の読み出し方法では、スイッチ素子および電極と直列につながれた磁気抵抗素子の全抵抗に対する磁気抵抗素子の磁気抵抗変化を読み出しているために、素子抵抗やスイッチ素子、電極抵抗のバラツキが大きいと読み出しが困難になる。S/N を上げるために素子をリファレンス素子との作動電圧で読み出す方法も考案されているが、この場合、リファレンス素子を必要とするために素子の高集積化の課題となる (日本応用磁気学会 第 112 回研究会資料 37 頁)。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の 1 つの側面は、中間層と、前記中間層を挟持する一対の磁性層とを含み、前記磁性層の一方が、他方の磁性層よりも外部磁界に対して磁化回転しやすい自由磁性層であり、前記自由磁性層が、少なくとも 1 層の非磁性体層と、前記非磁性体層を挟持する磁性体層とからなる多層膜を有し、かつ前記多層膜の膜面に垂直に流れる電流が通過する素子面積が  $1000 \mu\text{m}^2$  以下、好ましくは  $10 \mu\text{m}^2$  以下、より好ましくは  $1 \mu\text{m}^2$  以下、最も好ましくは  $0.1 \mu\text{m}^2$  以下であることを特徴とする垂直電流型磁気抵抗素子である。ここで、素子面積は、膜面に垂直に流れる電流が通過する中間層の面積として規定される。

【0009】自由磁性層を磁性体層と非磁性体層との多層構造にすることにより、素子面積が小さくなるにつれて増大する反磁界を抑制できる。ここで、磁性体層、非磁性体層は、それぞれ、単一層であってもよく多層であってもよい。自由磁性層は他方の磁性層 (通常、固定磁性層) を磁化回転させる大きさを持つ外部磁界に対して、 $500\text{e}$  (約  $4 \text{ kA/m}$ ) 以上小さな値で磁化回転することが好ましい。特に、素子をメモリとして使用する場合には、 $10 \sim 5000\text{e}$  以下の値で磁化回転が可能であればよい。

【0010】また磁性層は、少なくとも中間層との界面  $0.5 \text{ nm}$  近傍において、① CoNbZr, CoTaZr, CoFeB, CoTi, CoZr, CoNb, CoMoBZr, CoVZr, CoMoSiZr, CoMoZr, CoMoVZr, もしくは CoMnB 等の Co 系アモルファス材料、② FeSiNb, Fe(Si, Al, Ta, Nb, Ti)N 等の Fe 系微結晶材料、③



e, Co, Niから選ばれる金属強磁性元素を50wt%以上含む磁性体であって、例えばFeCo合金、NiFe合金、NiFeCo合金、FeCr、FeSiAl、FeSi、FeAl、FeCoSi、FeCoAl、FeCoSiAl、FeCoTi、Fe(Ni)(Co)Pt、Fe(Ni)(Co)Pd、Fe(Ni)(Co)Rh、Fe(Ni)(Co)Ir、Fe(Ni)(Co)Ru等の強磁性または希薄磁性合金、④FeN、FeTiN、FeAlN、FeSiN、FeTa<sub>2</sub>N、FeCoN、FeCoTiN、FeCoAlN、FeCoSiN、FeCoTa<sub>2</sub>N等の窒化物、⑤Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、⑥XMnSb、(Xは、Ni、Cu、Ptから選ばれる少なくとも一つ)、LaSrMnO<sub>3</sub>、LaCaSrMnO<sub>3</sub>、CrO<sub>2</sub>等のハーフメタリック、⑦ペロブスカイト型酸化物、MnZnフェライト、NiZnフェライト等のスピネル型酸化物、⑧ガーネット型酸化物等、を50wt%以上含んでいる強磁性体またはフェリ磁性体であることが好ましい。本明細書でカッコ内の元素または層は任意の元素(層)である。

【0011】自由磁性層の面積は、素子面積よりも広いことが好ましい。自由磁性層の面積が、素子面積とほぼ等しい場合では、自由磁性層のエッジ部に発生する磁区構造の乱れの影響によりMRが低下する。素子面積に対して、自由磁性層の面積を大きくし、かつ自由磁性層が素子面を十分覆うように作製すると、自由磁性層のエッジ部が、素子面積から離れるため、磁気抵抗に寄与する自由磁性層内での磁化方向の均一性を保つことができる。

【0012】厚みdが $2.6\text{ nm} \leq d < 10\text{ nm}$ の範囲の非磁性体を含むことが好ましい。自由層の磁化回転が容易になるからである。これは、非磁性体層の両側に位置する磁性体層間において、形状異方性により発生させる磁極同士が、互いに静磁結合することで、反磁界エネルギーを減少させるためであると思われる。自由磁性層を上記構造とすることで、磁区が単純化され高いMRを得ることができる。dが10 nm以上となると磁性体層間の静磁結合が弱まり、抗磁力が増大する。dが2.6 nm未満となると交換結合が支配的となる。この場合、磁性体層の厚みとしては適度な静磁結合が行われる1 nm以上100 nm以下が好ましい。非磁性体としては、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Al、SiO<sub>2</sub>、SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AlN、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>N、TiO<sub>2</sub>、TiN、TiC、HfO<sub>2</sub>、HfN、HfC、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Ta<sub>2</sub>N、TaC、BN、B<sub>2</sub>Cを始め、非磁性であれば、金属、酸化物、窒化物、炭化物など何れであつてもよく、好ましくは、200℃～400℃の熱処理において、磁性体層と相互拡散を起こしにくい材料であればよい。

【0013】自由磁性層を構成する磁性体層が静磁結合している場合は、中間層側よりm (m=1, 2, ...)番目に配置された磁性体層を、磁性体層mとし、前記磁性体層mの平均飽和磁化Mmと平均膜厚dmとの積をMm×dmとすると、mが奇数であるMm×dmの総和が、mが偶数であるMm×dmの総和と実質的に等しいことが好ましい。磁性体層からの漏れ磁界が閉磁され、磁区が単純化されることで、外部磁界に対する磁化

応答性が高く、高MRを有する磁気抵抗素子を得ることができるからである。ここで、実質的に等しいとは±10%の差を許容するものとする。

【0014】尚、本明細書における飽和磁化とは、自由磁性層を構成するそれぞれの磁性体層が、素子使用条件下の大きさを持つ外部磁界を印加した時に実効的に取りうる磁化の値を意味する。すなわち、材料組成によって決定される飽和磁化とは異なる。これは、特に1層あたりの厚みが数nm程度の磁性体層においては、下地の種類、あるいは、その磁性体層の成長過程によって変化する実質的な膜密度、膜構造あるいは膜厚に応じて取りうる磁区形態などが異なるためである。

【0015】自由磁性層を構成する磁性体層が静磁結合している場合、mが奇数であるMm×dmの総和と、mが偶数であるMm×dmの総和とが異なってもよい。実質的に同一とすると、自由磁性層を構成する磁性体層間の漏れ磁束が主に静磁結合によって閉じる。従って、自由磁性層に形状異方性を持つように加工を施しても、単層の磁性膜で通常見られる磁化の2安定状態が実現し難い。このため例えば自由磁性層をメモリとするデバイスへの応用が困難となる。しかし、mが奇数であるMm×dmの総和と、mが偶数であるMm×dmの総和とが異なる(即ち、実質的に同一ではない)ようにすることで、磁化反転が容易で磁化の2安定状態を保ちやすい磁気抵抗素子が実現できる。

【0016】上記素子では厚みdが、 $0.3\text{ nm} < d < 2.6\text{ nm}$ の範囲の非磁性体を含むことが好ましい。非磁性体層の厚みが、このような範囲にあることで、自由層の磁化回転が容易になる。これは非磁性体層に隣り合う磁性体層間が、反強磁性結合を行うことで、反磁界エネルギーを減少させるためであると思われる。自由磁性層を上記構造とすることで、磁区が単純化され高いMRを得ることができる。dが0.3 nm以下となると熱安定性が劣化する。またdが2.6 nm以上では静磁結合が支配的となる。また、260℃以上の熱処理を伴う場合は、好ましくはdは0.8 nm～2.6 nmである。この場合、磁性体層の厚みとしては、適度な反強磁性結合が行われる0.5 nm～100 nm程度であることが好ましい。

【0017】非磁性体としては、導電性を持つ金属、あるいは金属化合物であればよいが、特にCu、Ag、Au、Ru、Rh、Ir、Re、Osがよい。またはこれらの金属の合金、あるいはこれらの金属元素を50wt%以上含む合金または化合物も好ましい。この合金あるいは化合物は熱安定性に優れ、特にCPP-GMRとして用いる場合には、素子抵抗を向上させる。

【0018】自由磁性層を構成する磁性体層が反強磁性結合している場合、中間層側よりm (m=1, 2, ...)番目に配置された磁性体層を、磁性体層mとし、前記磁性体層mの平均飽和磁化Mmと平均膜厚dmの積を



$Mm \times dm$ とすると、 $m$ が奇数である $Mm \times dm$ の総和が、 $m$ が偶数である $Mm \times dm$ の総和と異なることが好ましい。奇数番号の層と偶数番号の層の $Mm \times dm$ が同じである場合、磁性体層間が反強磁性結合を行っているため、外部磁界が弱いと磁化回転が行われ難い。反磁界が増大しない程度の差（例えば $0.5 \sim 2 \text{ T} \cdot \text{nm}$ ）を設けることで外部磁界に対しさらに磁化回転が可能となり、低反転磁界と高MRを有する磁気抵抗素子が実現できる。

【0019】上記素子は自由磁性層が、中間層側より順に積層された、第1磁性体層、第1非磁性体層、第2磁性体層を含み、前記第1磁性体層の平均膜厚を $d_1$ 、平均飽和磁化を $M_1$ 、前記第2磁性体層の平均膜厚を $d_2$ 、平均飽和磁化を $M_2$ とすると、

$$1.1 < (M_1 \times d_1 + M_2 \times d_2) / S < 2.0$$

（ここで $S$ は、 $M_1 \times d_1 - M_2 \times d_2$ の絶対値）で、かつ、

$$\textcircled{1} M_1 \times d_1 - M_2 \times d_2 > 0$$

であるとき第1磁性体層の実効膜厚 $d_{11}$ を

$$d_{11} = (M_1 \times d_1 - M_2 \times d_2) / M_1、$$

$$\textcircled{2} M_1 \times d_1 - M_2 \times d_2 < 0$$

であるとき第2磁性体層の実効膜厚 $d_{22}$ を、

$$d_{22} = (M_2 \times d_2 - M_1 \times d_1) / M_2、$$

とし、前記実効膜厚 $d_{11}$ または $d_{22}$ と自由磁性層面形状より求められる、外部磁界の印加方向における前記自由磁性層面内の反磁界係数を $N_m$ とすると、 $N_m < 0.02$ であることが好ましい。 $(M_1 \times d_1 + M_2 \times d_2) / S$ の値が1.1以下になると磁区の単純化の効果が弱くなり、2.0以上となると抗磁力の増大が顕著になる。また自由磁性層の面形状（例えば円形か矩形か）と実効膜厚 $d_{11}$ または $d_{22}$ より求められる印加磁界方向の反磁界係数 $N_m$ が、0.02以上となると磁区形状の乱れや磁化回転に要するエネルギー増大が起こる。

【0020】 $M_2 \times d_2 > M_1 \times d_1$ であるとき、第2磁性体層を構成する磁性材料が軟磁性材料または硬質磁性材料で、第1磁性体層を構成する磁性材料が少なくとも中間層との界面において高スピン分極率材料であることが好ましい。軟磁性材料の $M_2 \times d_2$ が高スピン分極材料 $M_1 \times d_1$ より大きいと、外部磁界に対する磁化回転が容易で且つ、磁区乱れが少なく、高いMRを有する磁気抵抗素子が実現できる。この磁化回転が容易な磁気抵抗素子は、磁気センサーとして用いてもよいが、自由磁性層をメモリとして用いる場合、自由磁性層の膜面内に適度な形状異方性をもうけることで、安定した磁気メモリとして用いることもできる。一方、硬質磁性材料の $M_2 \times d_2$ が高スピン分極材料 $M_1 \times d_1$ より大きいことで、外部磁界に対する磁化回転が困難で且つ、磁区乱れが少なく、高いMRを有する磁気抵抗素子が実現できる。硬質磁性材料を用することで、形状異方性が小さくても、安定した磁気メモリとすることができる。ここで高

スピン分極率材料としては、スピン分極率が0.45以上、特に0.5以上である材料が好ましい。

【0021】硬質磁性材料としては、例えば、CoPt, FePt, CoCrPt, CoTaPt, FeTaPt, FeCrPtが好ましい。

【0022】軟磁性材料としては、例えば、Ni, Fe, FeSiAl, FeSiまたはFe, Co, 合金またはCoNbZr, CoTaZr, CoFeB, CoTi, CoZr, CoNb, CoMoBZr, CoVZr, CoMoSiZr, CoMoZr, CoMoVZr, CoMnB等のCo系アモルファス材料、またはFeSiNb, Fe(Si, Al, Ta, Nb, Ti)N等のFe系微結晶材料、またはMnZnフェライト, NiZnフェライト等の酸化物材料等が好ましい。

【0023】高スピン分極材料としては、①Fe, Co, Niから選ばれる金属強磁性元素を50wt%以上含む磁性体で、例えばFe, Co, (15 ≤ X ≤ 100) 組成のFeCo合金、Ni, Fe, (40 ≤ X ≤ 70) 組成のNiFe合金、NiFeCo合金、FeCr, FeSiAl, FeSi, FeAl, FeCoSi, FeCoAl, FeCoSiAl, FeCoTi, Fe(Ni)(Co)Pt, Fe(Ni)(Co)Pd, Fe(Ni)(Co)Rh, Fe(Ni)(Co)Ir, Fe(Ni)(Co)Ru等の強磁性または希薄磁性合金、②FeN, FeTiN, FeAlN, FeSiN, FeTaN, FeCoN, FeCoTiN, FeCoAlN, FeCoSiN, FeCoTaN等の窒化物、③Fe, O, ④XMnSb, (Xは、Ni, Cu, Ptから選ばれる少なくとも一つ)、LaSrMnO, LaCaSrMnO, CrO, のハーフメタリック強磁性体、⑤ペロブスカイト型酸化物、スピネル型酸化物、ガーネット型酸化物等の酸化物材料、を50wt%以上含んでいることが好ましい。

【0024】上記素子は自由磁性層が、中間層側より順に積層された、第1磁性体層、第1非磁性体層、第2磁性体層を含み、前記第1磁性体層の平均膜厚を $d_1$ 、平均飽和磁化を $M_1$ 、前記第2磁性体層の平均膜厚を $d_2$ 、平均飽和磁化を $M_2$ とすると、 $M_2 \times d_2 > M_1 \times d_1$ であり、外部磁場の変化に対し、磁気抵抗値が少なくとも1つの極大値あるいは極小値を取りうる磁気抵抗素子としてもよい。ここで、自由磁性層を構成する2つの磁性体層は、非磁性体層を通じて反強磁性的あるいは静磁結合的に、互いの磁化方向が反平行であることが安定となるようにカップリングしている。外部磁界の大きさに対する磁化回転の挙動が異なれば、中間層の両側ともに磁化回転可能な磁性層（自由磁性層）を用いてもよい。中間層を挟んで2つの自由磁性層が配置された場合においても、少なくとも一方の自由磁性層（好ましくは磁化回転がより容易な自由磁性層）が、中間層側より、第1磁性体層、第1非磁性体層、第2磁性体層を含み、 $M_2 \times d_2 > M_1 \times d_1$ である関係を満たしていれば、外部磁場の変化に対し、磁気抵抗値が少なくとも1つの極大値または極小値をとりうる。

【0025】外部磁場が印加されると、まず、第2磁性体層が外部磁界方向に回転する。第1磁性体層は、第2磁性体層と反強磁性または静磁結合カップリングを行って外部磁界に対してほぼ反対方向を向く。さらに大きな外部磁場を印加するとスピントロップ反転（以後、結合

が強い場合の静磁結合的反転もスピフロップと呼ぶ)が生じ、何れの磁性層も外部磁場方向を向く。従って、外部磁界の変化に対して中間層を挟む別の磁性層の磁化方向をほぼ一定と見なせれば、スピフロップ前後において、磁気抵抗値は極大値あるいは極小値をとる。仮に  $M2 \times d2 < M1 \times d1$  であれば、これらの極大値あるいは極小値は明瞭には表れない。中間層を挟む2つの磁性層が、何れも、中間層側より順に積層された、第1磁性体層、第1非磁性体層、第2磁性体層を含み、前記第1磁性体層の平均膜厚を  $d1$ 、平均飽和磁化を  $M1$ 、前記第2磁性体層の平均膜厚を  $d2$ 、平均飽和磁化を  $M2$  とすると、 $M2 \times d2 > M1 \times d1$  である関係を満たし、それぞれの外部磁界に対する保磁力あるいはスピフロップ磁界が異なれば、2値以上の極大値あるいは極小値を得ることができる。

【0026】外部磁界に対する極大値あるいは極小値は、外部磁界に対する磁気抵抗の多値応答を可能とする。自由磁性層がスピフロップを起こす方向に磁界をかけた場合、外部磁界を取り除くと可逆的に戻ることを利用すれば、少なくとも前記磁界方向にメモリされた第2磁性体層の磁化方向を、外部磁界印加時の磁気抵抗の変化として非破壊的に読み出すことが可能となる。

【0027】スピフロップ磁界の大きさは、磁性体層の種類と膜厚、非磁性体層の種類と膜厚で制御できる。保磁力は、材料の結晶粒サイズ、材料自体の結晶磁気異方性エネルギー、素子形状と膜厚と飽和磁化の関数である形状磁気異方性エネルギーの制御により容易に調整できる。

【0028】上記素子は自由磁性層が、中間層側より順に積層された、第1磁性体層、第1非磁性体層、第2磁性体層、第2非磁性体層、第3磁性体層を含み、前記磁性体層  $n$  の平均膜厚を  $dn$ 、平均飽和磁化を  $Mn$  ( $n=1, 2, 3$ ) とすると、 $M3 \times d3 > M1 \times d1$  および  $M3 \times d3 > M2 \times d2$  であり、外部磁場の変化に対し、第1磁性体層と第2磁性体層の結合磁界の大きさが、第3磁性体層のメモリ反転磁界よりも小さくしてもよい。この素子は、第3の磁性体層の磁化のメモリ方向を前記メモリ反転磁界以下かつ前記結合磁界以上の磁界を印加することで生じる磁気抵抗の変化により検知する。

【0029】ここで、メモリ層である第3の磁性体層は、自由磁性層を構成する磁性体層の中で、保磁力あるいは磁化反転磁界が最も高く、さらに第2の磁性体層と反強磁性結合、強磁性結合または静磁結合により強くカップリングしている。また第2の磁性体層と第1の磁性体層は、反強磁性的あるいは静磁結合的にカップリングしている。また自由磁性層に対し、中間層を挟んで対向する別の強磁性体層は、第3の磁性体層よりもさらに磁化反転磁界が高く、実質的に固定磁性層とみなせるものとするのが好ましい。第3の磁性体層と第2の磁性体層、第2の磁性体層と第1の磁性体層が互いに反強磁性

的にカップリングを行っている場合を例にとると、外部磁場を第3の磁性体層がメモリされた磁化方向と同方向に印加していく過程①で、やがて第1の磁性体層と第2の磁性体層の間でスピフロップが生じ、第2の磁性体層の磁化が外部磁界と平行となるように変化する。この過程①で、固定磁性層と第1の磁性体層の磁化相対角の変化はほとんど生じない。また外部磁界を取り除くと第2の磁性体層の磁化は初期の状態に戻る。もちろん第1の磁性体層と第2の磁性体層の間でスピフロップを起こさない程度の磁界を使用してもよい。一方、外部磁場を第3の磁性体層がメモリされた磁化方向と反平行に印加していく過程②では、第1の磁性体層が、外部磁場と平行になるように磁化方向を変化させ、固定磁性層と第1の磁性体層の磁化相対角に変化が生じる。

【0030】ここで、外部磁場の大きさが第3の磁性体層を反転させない程度の大きさであれば、この過程②で外部磁場を取り除くと、第1の磁性体層の磁化方向は初期状態に戻る。それぞれの過程①、及び過程②に相当する外部磁場を印加し、このときの磁気抵抗の変化分を検知することで、第3の磁性体層の磁化のメモリ状態を非破壊に判別できる。通常、垂直電流型磁気抵抗素子は、配線抵抗を含めた素子抵抗値を検知し、磁化状態を検知するが、素子抵抗のバラツキや、配線抵抗のバラツキなどのために、かなり大きな磁気抵抗変化が無ければ判定できない。またこれらを克服するために、リファレンス素子との作動電圧を読みとる方法も考案されているが、配線の複雑化や、集積度の低下を伴う。また、外部磁界を印加し、メモリ方向を変えることで、メモリを検知する手段もあるが、メモリの破壊を伴う。本発明は非破壊で磁気抵抗素子のメモリ状態を検知することを可能とする。

【0031】上記素子は自由磁性層が、2層の中間層に挟まれた構成を持ち、前記自由磁性層が、磁性体層と非磁性体層とが交互に積層された構成としてもよい。自由磁性層に対し、2つの中間層の外側にはさらに2つの磁化回転が困難な磁性層（固定磁性層）を対向させるとよい。2つの固定磁性層に挟まれた自由磁性層では、これらとの磁気結合により、自由磁性層のソフト性や外部磁界に対する応答の対称性が著しく損なわれる。自由磁性層を静磁結合あるいは反強磁性結合を行う多層構造とすると、固定磁性層からの漏れ磁界の影響を減少することが可能となる。また、自由磁性層が多層構造を持つことで、微細化に伴う自由磁性層の反磁界の抑制にも効果がある。

【0032】上記素子は自由磁性層が、2層の中間層に挟まれた構成を持ち、前記自由磁性層が、 $2n$ 層 ( $n=1, 2, \dots$ ) の磁性体層と、 $(2n-1)$ 層の非磁性体層が交互に積層された構成としてもよい。自由磁性層に対し、2つの中間層の外側にはさらに2つの磁化回転が困難な磁性層（固定磁性層）を対向させるとよい。

【0033】自由磁性層を形成する磁性体層同士の結合が比較的弱い場合、外部磁界に対する磁化応答性が良い。これは2n層の磁性体層が、反磁界エネルギーを適度に下げるようにそれぞれの磁化が緩やかな束縛の元に磁化回転を行うためと思われる。一方、非磁性体を挟んだ磁気結合が強い場合には、2n層の磁性体層の磁区構造が改善される、あるいは反磁界の抑制に効果がある。尚、積層化された磁性体層間の静磁結合あるいは反強磁性結合などの磁気結合の強さは、非磁性体の種類と膜厚により制御できる。

【0034】実質的に2つの磁気抵抗素子を直列に接続してもよい。直列に接続された2つの素子が最も高い磁気抵抗の変化を示すためには、それぞれの素子が磁気抵抗の最大値と最小値をとる磁化方向が同じである必要がある。2つの磁気抵抗素子の極性（中間層を挟む磁性体層が互いに平行である時に抵抗が低く、反平行である場合抵抗が高い、あるいは、中間層を挟む磁性体層が互いに平行であるときに抵抗が高く、反平行である場合に抵抗が低い）を互いに等しくすれば、外部磁界の変化に対して、それぞれの素子が同じ磁化配列を取るときに最大の磁気抵抗変化が得られる。

【0035】磁性体層が2nであり、且つ自由磁性層を構成する磁性体層間の磁気結合が外部磁界よりも十分弱いとき、2n層の磁性体は何れも外部磁界方向に揃いやすい。このとき、2つの磁気抵抗素子の極性が等しければ、2つの固定磁性層の磁化方向が平行であるときに磁気抵抗変化が最大値を取りうる。

【0036】磁性体層が2nであり、自由磁性層を構成する磁性体層間の磁気結合が外部磁界よりも十分強く、隣りあう磁性体層の磁化が互いに反平行を向いているとき、2つの磁気抵抗素子の極性が等しければ、2つの固定磁性層の磁化方向が、互いに反平行であるときに磁気抵抗変化が最大値を取りうる。固定磁性層の磁化方向は、積層フェリ構造の層数を変えることで制御可能である。

【0037】上記素子は、少なくとも、第1固定磁性層、第1中間層、第1磁性体層、第1非磁性体層、第2磁性体層、第2中間層、第2固定磁性層が順に積層された構成を持ち、前記磁性体層nの平均膜厚を $d_n$ 、平均飽和磁化を $M_n$  ( $n=1, 2$ ) とすると、 $M_2 \times d_2 \neq M_1 \times d_1$  としてもよい。ここで、第1磁性体層と第2磁性体層は互いの磁化が反平行となるように、反強磁性結合あるいは静磁結合を行っている。互いに反平行であることで、 $M_2 \times d_2$  及び  $M_1 \times d_1$  の差を実効的な磁性層とした磁化反転が生じる。

【0038】第1固定磁性層、第1中間層、第1磁性体層で構成される磁気抵抗素子と、第2磁性体層、第2中間層、第2固定磁性層で構成される磁気抵抗素子の極性が等しい場合を例にとると、第1固定磁性層と第2固定磁性層の磁化方向は互いに反平行であることが好まし

い。

【0039】第1固定磁性層と第2固定磁性層の磁化方向は、例えば、第1固定磁性層を第1反強磁性体と接する単層の強磁性体とし、第2固定磁性層を第2反強磁性体と接した強磁性体／非磁性体／強磁性体からなる構成を持つ積層フェリ構造とすることで、互いの固定磁化方向を反平行にすることができる。ここでは一例を挙げたが、固定磁性層の積層フェリ構造の層数を変えること、また自由磁性層の層数をそれぞれ変えること、あるいは極性の異なる磁気抵抗素子で構成することでも同様の効果を得ることができ、これらは概念として同一である。

【0040】上記素子は、少なくとも1層の自由磁性層が、2層の中間層に挟まれた構成を持ち、前記自由磁性層が、 $(2n+1)$  層 ( $n=1, 2, \dots$ ) の磁性体層と、2n層の非磁性体層が交互に積層された構成としてもよい。自由磁性層に対し、2つの中間層の外側にはさらに2つの磁化回転が困難な磁性層（固定磁性層）を対向させてもよい。

【0041】自由磁性層を形成する磁性体層同士の結合が比較的弱い場合、外部磁界に対する磁化応答性が良い。これは $(2n+1)$  層の磁性体層が、反磁界エネルギーを適度に下げるようにそれぞれの磁化が緩やかな束縛の元に磁化回転を行うためと思われる。一方、非磁性体を挟んだ磁気結合が強い場合には、 $(2n+1)$  層の磁性体層の磁区構造が改善される、あるいは反磁界の抑制に効果がある。尚、積層化された磁性体層間の静磁結合あるいは反強磁性結合などの磁気結合の強さは、非磁性体の種類と膜厚により制御できる。

【0042】磁性体層が $2n+1$ であり、且つ自由磁性層を構成する磁性体層間の磁気結合が外部磁界よりも十分弱いとき、 $(2n+1)$  層の磁性体は何れも外部磁界方向に揃いやすい。このとき、2つの磁気抵抗素子の極性が等しければ、2つの固定磁性層の磁化方向が平行であるとき磁気抵抗変化が最大値を取りうる。

【0043】また、同様に、磁性体層が $2n+1$ であり、自由磁性層を構成する磁性体層間の磁気結合が外部磁界よりも十分強く、隣りあう磁性体層の磁化が互いに反平行を向いているとき、2つの磁気抵抗素子の極性が等しければ、2つの固定磁性層の磁化方向が平行であるとき、磁気抵抗変化が最大値を取りうる。

【0044】また上記素子は、少なくとも、第1固定磁性層、第1中間層、第1磁性体層、第1非磁性体層、第2磁性体層、第2非磁性体層、第3磁性体層、第2中間層、第2固定磁性層がこの順に形成された構成を持ち、前記磁性体層nの平均膜厚を $d_n$ 、平均飽和磁化を $M_n$  ( $n=1, 2, 3$ ) とすると、 $M_3 \times d_3 + M_1 \times d_1 \neq M_2 \times d_2$  としてもよい。

【0045】ここで、第1磁性体層、第2磁性体層、第3磁性体層は互いの磁化が反平行となるように、反強磁性結合あるいは静磁結合を行っている。 $M_3 \times d_3 + M$

10

20

30

40

50

$1 \times d_1 > M_2 \times d_2$  の関係が成り立つとき、第1磁性体層と第3磁性体層が外部磁界に対して実効的な磁性層として働く。またこのとき第2磁性体層は第1磁性体層と第3磁性体層との磁気結合のために、外部磁界に対して見かけ上磁性層として働かず、第1磁性体層と第3磁性体層が外部磁界に対して磁化回転を行うときに、それぞれの磁性層と反強磁性結合あるいは静磁結合を保ちながらほぼ同時に磁化回転を行う。一方、 $M_3 \times d_3 + M_1 \times d_1 < M_2 \times d_2$  の関係が成り立つと、第2磁性体層が外部磁界に対して実効的な磁性層として働く。このとき第1磁性体層及び第3磁性体層は第2磁性体層との磁気結合のために見かけ上磁性層として働かず、第2磁性体層が外部磁界に対して磁化回転を行うときにほぼ同時に磁化回転を行う。

【0046】第1固定磁性層、第1中間層、第1磁性体層で構成される磁気抵抗素子と、第3磁性体層、第2中間層、第2固定磁性層で構成される磁気抵抗素子との極性が等しい場合は、第1固定磁性層と第2固定磁性層の磁化方向が同じである時に最大の磁気抵抗変化が得られる。しかしながら、固定磁性層の積層フェリ構造の層数を変えること、また自由磁性層の層数をそれぞれ変えること、あるいは極性の異なる磁気抵抗素子で構成することによっても同様の効果を得ることができ、これらは概念として同一である。

【0047】また上記素子では、自由磁性層を構成する磁性体層のうち少なくとも1層が、残りの磁性体層のいずれかと異なる大きさの保磁力あるいは飽和磁化を有する磁気抵抗素子としてもよい。

【0048】例えば、自由磁性層が磁性体層と非磁性体層の多層膜よりなり、中間層側からみて、 $m$  ( $m=1, 2, \dots$ ) 番目に配置された磁性体層を、磁性体層  $m$  とし、前記磁性体層  $m$  の平均飽和磁化  $M_m$  と平均膜厚  $d_m$  の積を  $M_m \times d_m$  とすると、 $m$  が奇数である  $M_m \times d_m$  の総和が、 $R$  偶数である  $M_m \times d_m$  の総和と実質的に等しく、また磁性体層同士が反強磁性結合または静磁結合をしている場合について考える。この構成で、微細加工時に、全ての磁性体層が、材料、膜厚等の選択により同じ保磁力であれば、自由磁性層の磁化回転は容易である一方、磁化状態のメモリが困難となる。しかし、磁性体層の一つに、他の磁性体層よりも保磁力が高い材料を用いると、微細化時に生じる反磁界効果を抑制し、且つ自由磁性層内に磁化状態をメモリする適度な保磁力を生じさせることができる。この構成は、形状異方性を利用した一軸異方性によるメモリが、素子微細化の精度に大きく依存し、且つ微細化時に過度に高保磁力化しやすいのに比べ、安定した適度な保磁力を得る利点がある。

【0049】また例えば、自由磁性層を構成する磁性体層の内、中間層側より  $m$  ( $m=1, 2, \dots$ ) 番目に配置された磁性体層を、磁性体層  $m$  とし、前記磁性体層  $m$  の平均飽和磁化  $M_m$  と平均膜厚  $d_m$  の積を  $M_m \times d_m$

とすると、 $m$  が奇数である  $M_m \times d_m$  の総和が、 $m$  が偶数である  $M_m \times d_m$  の総和と異なり、磁性体層同士が反強磁性結合あるいは強い静磁結合を行っている場合について考える。微細化した素子の反転磁界は奇数層と偶数層における  $M_m \times d_m$  の差にほぼ比例する。微細加工素子での反転磁界を適度に保つためには、 $M_m$  あるいは  $d_m$  を制御すればよい。ところが、サブミクロン程度に微細加工された素子では、実際の膜厚の制御に技術的な限界が生じ、反転磁界のパラッキが生じる。従って、反転磁界を決定する磁性体層には  $M$  の小さな材料を選ぶように設計すると、大面積での素子の反転磁界のパラッキを抑制することができる。

【0050】また、自由磁性層が、中間層側より、第1磁性体層、第1非磁性体層、第2磁性体層の少なくとも3層で構成され、 $M_2 \times d_2 > M_1 \times d_1$  である磁気抵抗素子を素子Aとし、中間層より第3磁性体層と第4磁性体層とを有し、 $M_3 \times d_3 > M_4 \times d_4$  である自由磁性層を持つ磁気抵抗素子を素子Bとし、前記素子A及び前記素子Bが、同一の外部磁場に対して応答し、かつ前記素子A及び前記素子Bの互いの出力を加算または減算をするように、垂直電流型素子を組み合わせる用いてもよい。

【0051】この構成によれば、素子Aでは第1磁性体層が、素子Bでは第2磁性体層が、それぞれ外部磁場と同一方向を向く。従って中間層と向かい合う第1磁性体層は、素子Aと素子Bとで異なる方向を向く。素子Aと素子Bの固定層がともに同じ向きであれば、同一方向の外部磁場に対して、素子Aが最大抵抗値をとる状態と素子Bが最大抵抗値を取る場合の外部磁場の向きが互いに異なることになる。デバイスとして用いる場合、磁気抵抗素子の抵抗値に加えて、周辺の回路抵抗値が上乘せされるため、 $S/N$  が十分取れないが、上記のようにA、B二つの素子を組み合わせ、ベース抵抗値(回路抵抗値+素子の低抵抗時の抵抗値)をキャンセルすることで、高い  $S/N$  を得ることができる。

【0052】本発明の別の側面は、中間層と、前記中間層を挟持する一対の磁性層とを含み、前記磁性層の一方が、他方の磁性層よりも外部磁界に対して磁化回転が困難な固定磁性層であり、かつ前記固定磁性層が下地層または反強磁性体層と接し、かつ電流が流れる素子面積(中間層の面積)が  $1000 \mu\text{m}^2$  以下、好ましくは  $10 \mu\text{m}^2$  以下、より好ましくは  $0.1 \mu\text{m}^2$  以下であることを特徴とする垂直電流型磁気抵抗素子を提供する。この固定磁性層は、少なくとも1層の非磁性体層と、前記非磁性体層を挟持する磁性体層とからなる多層構造を持ち、前記非磁性体層の厚み  $d$  が  $0.3 \text{ nm} < d < 2.6 \text{ nm}$  の範囲である。

【0053】固定磁性層は、外部磁場に対して、もう一方の磁性層(自由磁性層)よりも  $500e$  以上磁化回転が困難であることが好ましい。

【0054】この構成とすることで、非磁性体層と磁性体層とが反強磁性結合を行い、磁区が単純化され高いMRを得ることができる。このとき、 $d$ が $0.3\text{ nm}$ 以下となると熱安定性が劣化する。 $d$ が $2.6\text{ nm}$ 以上では先述の静磁結合が支配的となる。 $300^\circ\text{C}$ 以上の熱処理を伴う場合は、好ましくは、 $d$ は $0.7\text{ nm}\sim 2.6\text{ nm}$ の範囲である。磁性体層の厚みとしては、強い反強磁性結合が行われる $0.3\text{ nm}\sim 10\text{ nm}$ 程度が好ましい。

【0055】非磁性体としては、導電性を持つ金属あるいは金属化合物であれば何れでもよいが、特にCu, Ag, Au, Ru, Rh, Ir, Re, Osがよい。またはこれらの金属の合金、あるいはこれらの金属元素を50wt%以上含む合金または化合物であってもよい。

【0056】固定磁性層を構成する磁性体層の内、中間層側より $m$  ( $m=1, 2, \dots$ ) 番目に配置された磁性体層を、磁性体層 $m$ とし、前記磁性体層 $m$ の平均飽和磁化 $M_m$ と平均膜厚 $d_m$ の積を $M_m \times d_m$ とすると、 $m$ が奇数である $M_m \times d_m$ の総和が、 $m$ が偶数である $M_m \times d_m$ の総和と実質的に等しいことで、外部磁界に対しての磁化回転が困難とすることが可能となる。

【0057】但し、自由磁性層が、バイアス磁界により磁区制御されている場合、あるいは所謂オレンジピール効果などにより、中間層などと正のカップリングをしている場合、その磁界シフトを矯正する目的で、 $m$ が奇数である $M_m \times d_m$ の総和が、 $m$ が偶数である $M_m \times d_m$ の総和とを僅かにずらすことで、バイアスを発生させてもよい。但しこの僅かにずらす量の上限は、飽和磁化 $\times$ 膜厚により表示して、 $2\text{ nm T}$ 以下が好ましい。

【0058】固定磁性層が中間層側より、 $2n$ 層の磁性体層と $(2n-1)$ 層の非磁性体層とが交互に積層された磁気抵抗素子を素子Aとし、固定磁性層が中間層側より、 $(2n+1)$ 層の磁性体層と $2n$ 層の非磁性体層とが交互に積層された磁気抵抗素子を素子Bとし( $n=1, 2, 3, \dots$ )、前記素子A及び前記素子Bの自由磁性層が、同一の外部磁場に対して応答し、かつ前記素子A及び前記素子Bの互いの出力を加算または減算をするように一対または二対以上の素子を組み合わせる用いてもよい。ここで、それぞれの固定磁性層を構成する磁性体層間は反強磁性結合または静磁結合により互いの磁化方向が反平行となっていることが好ましい。

【0059】この構成によれば、素子Aと素子Bとの極性が同じ(中間層を挟む磁性体層同士の磁化方向が平行であるとき抵抗が低い(あるいは高い)、また磁化方向が互いに反平行であるとき抵抗が高い(あるいは低い))であるとき、同一方向からの外部磁場に対して、素子Aが最大抵抗値をとる状態と素子Bが最大抵抗値を取る場合の外部磁場の向きが互いに異なることになる。デバイスとして用いる場合、磁気抵抗素子の抵抗値に加えて、周辺回路抵抗値が上乘せされるため、 $S/N$ が十

分取れないが、上記のようにA、B二つの素子を組み合わせ、ベース抵抗値(回路抵抗値+素子の低抵抗時の抵抗値)をキャンセルすることで、高い $S/N$ を得ることができる。

【0060】自由磁性層内を構成する非磁性体、あるいは固定磁性層内を構成する非磁性体層の少なくとも一部を、酸化物、窒化物、炭化物および硼化物から選ばれる少なくとも1種の化合物とすると、さらに耐熱性が向上する。これは、これらの化合物が、磁性体層と相互拡散したときのエネルギー値よりも、化合物状態であることのエネルギー値がより安定であるためである。但し、非磁性体層は、全体として導電体であり、十分低抵抗であることが好ましい。

【0061】非磁性体の一部が上記化合物である形態の一つとしては、非磁性体層が酸化物、窒化物、炭化物および硼化物から選ばれる少なくとも一つからなる少なくとも一層の非磁性体と、少なくとも一層の非磁性金属との多層膜が挙げられる。例えば、先述の非磁性金属X ( $X=\text{Cu, Ag, Au, Ru, Rh, Ir, Re, Os}$ )と、酸化物、窒化物、炭化物および硼化物から選ばれるR (例えば $R=\text{SiO}_2, \text{SiC, Si}_3\text{N}_4, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{AlN, Cr}_2\text{O}_3, \text{Cr}_3\text{N, TiO, TiN, TiC, HfO}_2, \text{HfN, HfC, Ta}_2\text{O}_5, \text{TaN, TaC, BN, B}_4\text{C}$ 、あるいは以上の混合物)とを、2層以上の多層膜にすることも耐熱性が向上する。

【0062】IVa~VIa, VIII (但し、Fe, Co, Niを除く) およびCuより選ばれる少なくとも1種を含む下地層を用いると、特に固定層が磁性体層と非磁性体層との多層膜である場合には、IrMn, FeMnなどの反強磁性材料を用いずとも、成膜直後より、強い反強磁性結合が生じる。また、Mn含有反強磁性材料を用いないために、熱処理時のMn拡散によるMRの低下を抑制できる。

【0063】下地層が、磁性体層と接し、前記下地層と前記磁性体層とが、fccまたはfcp構造から選ばれる少なくとも1つの結晶構造、あるいはいずれもbcc構造であると、特に固定層内の磁性体層間の反強磁性結合が強くなる。

【0064】反強磁性体層が、Mn, Tc, Ru, Rh, Re, Os, Ir, Pd, Pt, Ag, Au, Alから選ばれる少なくとも1種とCrとの合金であると、優れた耐熱性が得られる。但し、この合金には上記以外の元素が10at%以下の範囲で含まれていてもよい。

【0065】特に、反強磁性体層が、組成式  $\text{Cr}_{1-X}\text{Me}_X$  ( $\text{Me}$ はRe, RuおよびRhから選ばれる少なくとも1種)で表され、 $1 \leq X \leq 20$ の範囲であると、優れた耐熱性が得られる。

【0066】また、特に、反強磁性体層が、組成式  $\text{Mn}_{1-X}\text{Me}_X$  ( $\text{Me}$ はPdおよびPtから選ばれる少なくとも1種)で表され、 $40 \leq X \leq 55$ の範囲であると、優れた耐熱性が得られる。これは、IrMn, FeMnに比較して、貴金属の含有量が高いためであると思われる。このMnMe



組成には、さらにTc, Ru, Rh, Re, Os, Ir, Pd, Pt, Ag, Au, Al等のその他元素を含有量が10at%以下の範囲で含まれていてもよい。

【0067】さらに、反強磁性体層が下地層上に形成され、前記下地層と前記反強磁性体層がfcc、fct、fcpおよびhct構造から選ばれる少なくとも1つの結晶構造、あるいは前記下地層と前記反強磁性体層とがいずれもbcc構造であると、耐熱性が向上する。これは反強磁性体の結晶成長が下地層により促進され、歪みが減少することにより、反強磁性体を構成する元素の拡散が抑制されるためであると思われる。

【0068】特に、反強磁性体層が、 $Mn_{1-X}Me_X$  ( $Me$ はPdおよびPtから選ばれる少なくとも1種)で表され、 $40 \leq X \leq 55$ の範囲であり、下地層がNiFeまたはNiFeCrであると、反強磁性層の結晶性が向上する。この場合は、300℃以上の熱処理で耐熱性の顕著な向上が見られる。

【0069】これは、結晶性の向上による歪みの減少、さらには、熱処理時の粒成長の抑制等の効果と思われる。

【0070】反強磁性体と接する磁性体層が、Coである、特に反強磁性体との相互拡散が抑制される。

【0071】上記素子では、反強磁性体層および非磁性体層から選ばれる少なくとも一方と接する磁性体層の少なくとも一部を、酸素、窒素および炭素から選ばれる少なくとも1種の元素を含有する強磁性体としてもよい。比較的熱に対して安定な物質を用いることにより、熱処理時の層間拡散に基づくMRの劣化を抑制できるからである。この磁性体層は、①金属強磁性体/酸素、窒素または炭素含有強磁性体/金属強磁性体のような3層構造、②酸素、窒素または炭素含有強磁性体/金属強磁性体のような2層構造、あるいは③磁性体層が全部、酸素、あるいは窒素を含有した強磁性体であってもよい。酸素含有強磁性体としては、例えば、 $Fe_3O_4$ 、 $MnZn$ フェライト、 $NiZn$ フェライトなどのフェライト材料に代表されるスピネル型酸化物、ガーネット型酸化物、ペロブスカイト型酸化物、TMO ( $T=Fe, Co$ および $Ni$ から選ばれる少なくとも1種、 $M=Al, Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr$ および $Mg$ から選ばれる少なくとも1種)等により示される酸化物強磁性体が好ましい。窒素含有強磁性体としては、TN、TMN(ここで、T、Mは上記と同様)等の窒化物強磁性体が好ましい。また炭素含有強磁性体としては、TMC(ここで、T、Mは上記と同様)等の炭化物強磁性体が好ましい。

【0072】上記素子では、反強磁性体層および非磁性体層から選ばれる少なくとも一方と接する磁性体層の少なくとも一部を、アモルファス強磁性体としてもよい。熱処理時の層間拡散を抑制できるからである。アモルファス材料としては、例えば $Co(Fe)NbZr$ 、 $Co(Fe)TaZr$ 、 $CoFeB$ 、 $Co(Fe)Ti$ 、 $Co(Fe)Zr$ 、 $Co(Fe)Nb$ 、 $Co(Fe)MoBZr$ 、 $Co$

$(Fe)VZr$ 、 $Co(Fe)MoSiZr$ 、 $Co(Fe)MoZr$ 、 $Co(Fe)MoVZr$ 、もしくは $Co(Fe)MnB$ 等が好ましい。

【0073】上記素子では、固定磁性層の層厚df、反強磁性体の厚みをdaとすると

$$2\text{nm} \leq df \leq 50\text{nm},$$

$$5\text{nm} \leq da \leq 100\text{nm}$$

$$0.1 \leq df/da \leq 5$$

の範囲とすることが好ましい。固定磁性層の厚みが2nmより薄いと、反強磁性材料からの拡散により固定層の磁気劣化が起こることがある。また50nmより厚いと、微細形状による膜面内の反磁界が大きくなり、磁区の乱れが生じたり、反強磁性材料による十分な固定磁界が得られないことがある。反強磁性体の厚みが5nmより薄いと十分な固定磁界を得ることができないことがある。100nmより厚いと、層間拡散により固定層の磁気劣化が促進されることがある。特に350℃以上の熱処理後において、MRの劣化が少ない、好ましいdfとdaの比は、 $0.1 \leq df/da \leq 5$ である。0.1よりも小さいと、層間拡散が起こりやすく、また5よりも大きいと、反強磁性体による固定磁界が弱くなりやすく、または反磁界により磁区の乱れが大きくなりやすい。

【0074】上記素子は、下部電極上に形成され、前記下部電極を、金属多層膜としてもよい。素子に電流を流す下部電極は、形状効果による特性バラツキを押さえるために、数十nm程度から数百nm程度と厚く形成する必要がある。このために熱処理温度によっては粒成長が無視できなくなり、特性にバラツキを与える。粒成長を抑制するために下部電極を異なる材料の多層構造とすることで耐熱性を高めることができる。

【0075】金属多層膜としては、Ag, Au, AlおよびCuから選ばれる少なくとも1種を主成分(50wt%以上)とする高導電性金属層と、①IVa~VIa(Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mn, Mo)およびVIII(Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir)から選ばれる少なくとも1種を主成分とする金属、②導電性酸化物、導電性窒化物および導電性炭化物から選ばれる材料のいずれかからなる粒成長抑制層との多層膜であることが好ましい。高導電性金属層の厚みとしては、数nm~100nm程度が、粒成長抑制層としては数nm~数nm程度が、それぞれ好ましい。本明細書で主成分とは、50wt%以上を占める成分をいう。

【0076】中間層を、酸素、窒素、炭素および硼素から選ばれる少なくとも1種の元素を含む絶縁体または半導体とすると、トンネル磁気抵抗効果を利用した垂直電流型磁気抵抗素子となる。好ましい中間層の材料としては、例えば、 $SiO_2$ 、 $SiC$ 、 $Si_3N_4$ 、 $Al_2O_3$ 、 $AlN$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $TiC$ 、 $HfO_2$ 、 $HfN$ 、 $HfC$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $TaN$ 、 $TaC$ 、 $BN$ 、 $B_2C$ 、 $DLC$ (ダイヤモンド-like carbon)、 $C_{60}$ 、あるいは前記化合物の混成物が挙げられる。

【0077】一方、中間層を、遷移金属から選ばれる少なくとも1種からなる金属、あるいは遷移金属と、酸素、窒素および炭素から選ばれる少なくとも1種との導電性化合物材料とすると、低保磁力および高耐熱性を持つ、CPP-GMR効果を利用した垂直電流型磁気抵抗効果素子が作製できる。このCPP-GMR素子では、素子面積が $0.01\mu\text{m}^2$ 以下が好ましい。

【0078】素子面積が $0.01\mu\text{m}^2$ 以下で素子抵抗の向上を図り、同時に微細化による抗磁力の劣化、耐熱性の劣化の課題は上記磁気抵抗素子により解決可能である。

【0079】中間層としては、遷移金属のなかでも、特に、V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Cu, Ag, Au, Ru, Rh, Ir, ReおよびOsから選ばれる少なくとも1種が好ましい。これらの元素が導電性を失わない程度に酸化、窒化もしくは炭化した導電性化合物、また前記遷移金属と、酸化物、窒化物、炭化物、硼化物から選ばれるR (R= SiO<sub>2</sub>, SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>N, TiO<sub>2</sub>, TiN, TiC, HfO<sub>2</sub>, HfN, HfC, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TaN, TaC, BN, B<sub>4</sub>C, あるいは以上の混合物)のXR混合物、あるいはX/Rのよう

に2層以上の多層膜を用いることで素子抵抗の向上および耐熱性の向上ができる。

【0080】中間層を挟む磁性層の少なくとも一方の少なくとも一部を、酸素、窒素または炭素を含有する強磁性体、またはアモルファス強磁性体とすると、CPP-GMR効果による垂直電流型磁気抵抗素子の素子抵抗を向上させることができる。酸素含有強磁性体としては、例えばFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnZnフェライト、NiZnフェライトなどのフェライト材料に代表されるスピネル酸化物、ガーネット型酸化物、あるいはペロブスカイト型酸化物等、またはTMO (T=Fe, Co, Ni; M=Al, Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mg)等の酸化物強磁性体が好ましい。窒素含有強磁性体としては、TN、TMN(ここで、T、Mは上記と同様)等の窒化物強磁性体が好ましい。また炭素含有強磁性体としては、TMC(ここで、T、Mは上記と同様)等が好ましい。アモルファス材料としては、例えばCo(Fe)NbZr, Co(Fe)TaZr, CoFeB, Co(Fe)Ti, Co(Fe)Zr, Co(Fe)Nb, Co(Fe)MoBZr, Co(Fe)VZr, Co(Fe)MoSiZr, Co(Fe)MoZr, Co(Fe)MoVZr, Co(Fe)MnB等が好ましい。

【0081】垂直電流型磁気抵抗素子の自由磁性層を磁気メモリ層とすれば、高いS/Nを有し、低消費電力のメモリ素子として用いることができる。

【0082】また垂直電流型磁気抵抗素子は、フラックスガイドを備えていてもよく、特に自由磁性層の少なくとも一部をフラックスガイドとして用いることで、バルクハウゼンノイズが少なく、高S/Nの磁気再生素子として用いることができる。

【0083】また自由磁性層の素子形状の最長幅をa、最短幅をbとすると、 $a/b$ が $5 < a/b < 10$ 以下であることで、メモリ安定性が高い磁気抵抗素子、あるいは再生

感度の高い磁気抵抗素子を作製できる。

【0084】また垂直電流型磁気抵抗素子を、 $300^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$ の熱処理後に、 $200^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ の磁場中熱処理を施すことで、優れたMR特性を得ることができる。ここで、 $300^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$ の熱処理は、水素シンターやパッシベーション膜の形成などのいわゆるプロセス熱処理であってもよい。ネール温度あるいはブロッキング温度近くでの熱処理の後、磁場中熱処理を施すことで、特に反強磁性体のピン磁界方向が一様に決定される。

【0085】特に反強磁性体を用いた素子では、 $300^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$ の磁場中熱処理を施すことで、さらに強い固定磁界を得ることができる。

【0086】本発明の垂直電流型磁気抵抗素子を半導体デバイス等と混載する場合、例えばCMOSなどの半導体素子と引き出し電極が形成された基板上に少なくとも1層の反強磁性体層、固定磁性層、中間層および自由磁性層からなる多層膜を形成後、 $200^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ の温度下で磁場中熱処理を行い、反強磁性体、自由磁性層などに一軸異方性形成工程を行うとよい。

【0087】この工程は、反磁界の影響が最も少ない、磁性多層膜の微細化前であることが好ましい。素子微細加工、電極配線などを形成する過程で、さらに、電極などの酸化物を還元し、配線抵抗を低抵抗化する等の目的で、 $300^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$ の還元雰囲気中、例えば水素含有雰囲気中、で熱処理を行えばよい。還元雰囲気での熱処理後にさらに磁場中で熱処理することは、素子特性上有効であるが、電極などの酸化を考慮すれば、あらかじめ磁場中熱処理を施すプロセスは工業的に有用である。反強磁性材料としては、特にPtMn、PtPdMnが好ましい。

【0088】また垂直電流型磁気抵抗素子を複数個搭載し、且つ電磁波による通信情報を上記垂直電流型磁気抵抗素子の自由磁性層に保存する携帯装置としてもよい。この装置では、MRAMの不揮発且つ高速である特徴に加え、低保磁力による低消費電力化を実現するために、携帯装置において、画像、音声などの大容量で、高速な書き込み、読み出しが必要なメモリとして用いることができる。

【0089】また、少なくとも、第1固定磁性層、第1中間層、第1自由磁性層、非磁性導電層、第2自由磁性層、第2中間層、第2固定磁性層が順に形成された構成を持ち、前記第1自由磁性層または前記第2自由磁性層の少なくとも一方が、磁性体層と非磁性体層が交互に積層された構成を持つ磁気抵抗素子としてもよい。

【0090】非磁性導電層を介して、第1固定磁性層、第1中間層、第1自由磁性層および、第2自由磁性層、第2中間層、第2固定磁性層が電気的に直列接続されることで、例えば中間層がトンネル効果を用いる絶縁体である場合、同一バイアスにおける磁気抵抗の劣化を軽減できる。また、例えば中間層がCPP-GMR効果を用



いる導電体である場合、直列接続により、素子抵抗を高めることができる。両自由磁性層が、2つの中間層に挟まれた領域にあることで、外部磁界の分布による磁化反転のバラツキを押さえることができる。自由磁性層のうち、少なくとも1層が、磁性体層と非磁性体層とが交互に積層された構成を持つことで、微細化による反磁界を軽減できる。

【0091】また、非磁性導電層を介して隣り合う磁性体層の磁化方向が、互いに反平行である磁気抵抗素子としてもよい。非磁性体層を介して隣り合う磁性体の磁化方向が互いに平行である場合、非磁性導電層を介し、隣り合う磁化の静磁エネルギーが高まるために、外部磁界に対する非対称性を生じる、このために、2つの自由磁性層が、中間層の同じ領域側に存在しても、結果として外部磁界に対する磁気抵抗変化の応答性を劣化させる。互いに反平行状態となることで、静磁エネルギーの増大を最小にすることができ、微細化時の素子駆動安定性を向上させることができる。

【0092】また、非磁性導電層の厚みが、2.6 nm ~ 50 nmである磁気抵抗素子としてもよい。非磁性導電層の厚みが2.6 nmよりも薄いと、反強磁性交換結合または強磁性交換結合が強くなるために好ましくない。50 nmよりも厚くなると、外部磁界の分布の影響が無視できなくなり、2つの自由磁性層を感じる磁界の大きさが異なることになる。非磁性導電層に用いられる材料としては、特に限定はないが、抵抗率が1000  $\Omega$  cm以下である、例えば、Cu, Al, TiN, TiWN, CuAl, CuAlTi, Ag, Au, Pt等の通常導電性電極材料として用いられる非磁性体であればよい。

【0093】また、4層の固定磁性層と、2層の自由磁性層と、4層の中間層からなる磁気抵抗素子において、自由磁性層の少なくとも一方が、磁性体層と非磁性体層とが交互に積層された構成の磁気抵抗素子としてもよい。

【0094】前記構成の代表例は、第1反強磁性体層／第1固定磁性層／第1中間層／第1自由磁性層／第2中間層／第2固定磁性層／第2反強磁性体層／第3固定磁性層／第3中間層／第2自由磁性層／第4中間層／第4固定磁性層／第3反強磁性体層である。固定磁性層が、高保磁力を有する磁性体より構成されている場合、あるいは積層フェリで構成されている場合、反強磁性体は、必ずしも必要ない。上記構成とすることで、4層の中間層をもつTMR素子、あるいはCPP-GMR素子のトータル厚みを最小にできるために、4層の中間層をもつデバイスの小型化が可能となる。さらにTMR素子においては、バイアス依存性を著しく改善でき、CPP-GMRにおいては、高抵抗化が可能となる。自由磁性層は、磁性体層と非磁性体層とを多層化することで、反磁界による特性劣化を抑制できる。固定磁性層は磁性体層と非磁性体層とを多層化することで、自由磁性層の磁気

的非対称を改善できる。

【0095】また、少なくとも、固定磁性層、中間層、自由磁性層が積層された構成を有し、前記自由磁性層が、バッファ層と接し、前記バッファが前記バッファ層と接する磁性体組成に、非磁性元素を10wt%~50wt%含み、且つ飽和磁化が0.2 T以下の組成である磁気抵抗素子としてもよい。自由磁性層は、反磁界を抑制するために、2 nm以下に薄膜化した場合、薄膜化による結晶構造の乱れや、作製時の界面反応などにより磁気特性が劣化する。自由磁性層と接するバッファ層として、自由磁性層を構成する磁性体組成に非磁性元素を加えた材料を用いることで、例えばバッファ層を自由磁性層の下地に用いた場合には自由磁性層の結晶性向上、また自由磁性層の上部に用いた場合には界面反応による磁気劣化を抑制する効果がある。自由磁性層は単層でもよく、また磁性体層と非磁性体層とが多層化されていてもよい。後者の場合、バッファ層は磁性体層と接することが好ましい。

【0096】バッファ層の飽和磁化は反磁界を抑制するために0.2 T以下であることが好ましい。またバッファ層の結晶構造維持および飽和磁化の抑制の点から、磁性体層組成に加える非磁性元素は、10wt%~50wt%であることが好ましい。

【0097】また、バッファ層に含まれる非磁性元素に、少なくともCr, MoおよびWから選ばれる少なくとも1種が含まれる磁気抵抗素子としてもよい。これらの材料は、例えばFe, Ni, Co, FeNi, FeCo, CoFeNiなどと合金化することで、自由磁性層の薄膜化に優れた効果を示す。例えばこれらの材料の中でも特に、磁性体をNiFeとしたNiFeCrが好ましく、(NiFe)<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>の組成近傍が好ましい。

【0098】また、自由磁性層が少なくとも1層の非磁性体層と、前記非磁性体層を挟持する磁性体層で構成され、前記磁性体層の膜厚の合計が、少なくとも4 nmである磁気抵抗素子としてもよい。自由磁性層を磁性体層と非磁性体層との多層構造とすることで、素子の微細化に伴う抗磁力の増大を抑制することができる。これは、例えば自由磁性層をメモリとして用いる場合に、例えば電流発生磁界を用いてメモリ反転を行う場合には、消費電力が低下するというメリットがある。しかしながら、一方では、 $KuV/kBT$  ( $Ku$ は一軸異方性エネルギー、 $V$ は体積、 $kBT$ はボルツマン定数および絶対温度)で表される熱安定性指標において、 $Ku$  (抗磁力 =  $2Ku/M$ ;  $M$ は磁化)を小さくなるために、メモリの熱安定性が悪くなる。しかしながら、多層化した際のメモリ (自由磁性層) 内に含まれる磁性体層の体積 $V$ を大きくすることにより、熱安定性は向上可能である。磁性体層の全膜厚は4 nm、好ましくは8 nm以上であることが好ましい。

【0099】本発明の磁気抵抗素子の最も単純な基本構

成は中間層を挟持する少なくとも2層の磁性層の間に中間層を通じて電流を流す形状で有ればよい。最も単純には、絶縁基板または導電基板上に下部電極／（下地層または反強磁性層）／固定磁性層／中間層／自由磁性層を気相成膜法を用いて形成する。下部電極／（下地層）／自由磁性層／中間層／固定磁性層／（反強磁性層）を形成してもよい。この多層膜をメサ型に加工し、側面を層間絶縁体で覆った後、上部電極を形成し、下部電極と上部電極間に電流を流し、磁性層の間の磁化相対角の変化に応じた電圧変化を読む。

【0100】各磁性層、反強磁性層、層間絶縁層、電極、中間層等を形成する気相成膜法は、イオンビームデポジション（IBD）、クラスターイオンビーム、RF、DC、ECR、ヘリコン、ICP、対向ターゲットなどのスパッタリング法、MBE、イオンプレーティング法等、通常薄膜形成に用いられるPVDで作製することができる。層間絶縁膜や、中間層作製にはCVDを用いてもよい。さらにそれぞれの層が酸化物、窒化物、炭化物、硼化物などである場合は、化学ビームエビタキシ、ガスソースMBE、反応性蒸着、反応性スパッタを用いて作製してもよく、気相成膜法で形成の後、反応元素の原子、分子、イオン（プラズマ）、ラジカル等を、適当な分圧、反応温度、時間を制御することで反応させて作製してもよい。プラズマや、ラジカル作製には、ECR放電、グロー放電、RF放電、ヘリコンまたはICP等により発生できる。

【0101】また本発明の磁気抵抗素子のメサ加工は、通常の微細加工プロセスで用いられるイオンミリング、RIE、EB、FIB等の物理的あるいは化学的エッチング法、必要に応じた線幅を用いたフォトリソグラフィ技術を用いて作製することができる。また、下部電極の平坦化のために、CMP法、クラスターイオンビームエッチングなどを用いることもMR向上に効果的である。

#### 【0102】

【実施例】（実施例1）マグネトロンスパッタリング法によりSi熱酸化基板上に以下のMR素子を作製した。この素子の主要な層を図1に示す。

#### 【0103】（サンプル1）

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtMn(30)/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1)/NiFe(8)/Ta(3)

#### （サンプル2）

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtMn(30)/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1)/NiFe(4)/Ta(3)/NiFe(4)/Ta(3)

#### （サンプル3）

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtMn(30)/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1)/NiFe(5)/Ru(0.7)/NiFe(3)/Ta(3)

（括弧内は膜厚で単位はnm；膜構成は基板側から表示；以下同様）ここで、Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)は、基板104上の下部電極兼下地層103、PtMnは反強磁性

体、CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)は固定磁性層107、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は中間層106、残りが自由磁性層105（最表面Ta(3)は保護膜）である。

【0104】熱処理条件は、240℃、5kOeの磁界中で1.5時間行った。それぞれの多層膜をフォトリソグラフィを用いて素子面積が2～10μm角になるようにメサ型に微細加工し、層間絶縁膜102を形成した後、上部電極101を形成して垂直電流型磁気抵抗素子とした。図示したように自由磁性層の電流が流れる面積は、中間層に電流が流れる素子面積に比較して僅かに小さい大きさとした。加工した素子のMRを直流四端子法により室温で測定した。図2～図4にサンプル1～3のMR曲線例（5×5μm<sup>2</sup>）を示す。RA（規格化接合抵抗）は何れも、60～70Ωμm<sup>2</sup>程度である。サンプル1、サンプル2では、通常のスピバルブ型のMR曲線を示し、MRはそれぞれ24及び30％程度であった。一方、サンプル3では、MRは25％程度で、400Oe近傍に特徴的なMR値の変曲が見られる。これはサンプル3では磁性体層であるNiFe同士が、外部磁界が大きくなるに従い、スピフロップし、この変化が磁気抵抗の変化として観測されたものと思われる。すなわち、図5に模式的に示す自由磁性層内の外部磁界に対する磁化の応答のように、サンプル1、サンプル2においては、外部磁場が強くなるにつれて自由磁性層の磁化方向は外部磁場方向と同一方向に近づくものと思われる。一方、サンプル3においては、膜厚が厚い磁性体層（中間層側の磁性体層）が外部磁場に対して一度同一方向を向くために、MRが最大（本実施例では中間層を挟む上下の磁化方向が反平行）になるが、400Oe程度で、自由磁性層の非磁性体層を挟む上下の磁性層が一旦スピフロップを行うため（図5、a）、中間層を挟む磁化の反平行状態が崩れ、MRが低下するものと思われる。この後、再び自由磁性層を構成する磁性体層が、何れも外部磁場に対して同一になるようにするためにMRが増大をはじめる。

【0105】次に、これらのサンプルの±500OeでのMR曲線の形から、サンプル1では抗磁力が大きく、また角型形状が悪い。サンプル2では抗磁力が最も小さく、形状も比較的良い。またサンプル3では角型が最も良いが、抗磁力が比較的大きいことが観察される。

【0106】図6にそれぞれのサンプルの、素子幅に対する抗磁力の変化を示す。サンプル1では素子サイズが微細になるにつれ、反磁界に起因すると思われる抗磁力の増大が見られる。またサンプル3では、サンプル1に比べて素子幅の減少に対する抗磁力の増大が緩やかで、2×2μm<sup>2</sup>の素子ではサンプル1を下回る傾向が見られる。これは磁性体層に膜厚差を設けた非磁性体層との多層構造とすることで、実質的に反磁界の影響を受ける磁性層の膜厚が2nm程度となっていることによると考えられる。一方、サンプル2では、抗磁力の増大は、素子

幅に対しほとんど見られない。これは、非磁性体層であるTa層を挟んだ、同じ膜厚を持つ2層のNiFeからの漏れ磁界が静磁結合したことで反磁界が抑制された結果であると思われる。

【0107】サンプル2について、NiFeに挟まれた非磁性体層であるTaの厚みを変えて抗磁力の変化を調べた。素子サイズは、 $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ とした。この結果、Ta厚みが2.6~10 nmの範囲ではサンプル1よりも低い抗磁力を得た。非磁性体層としてTaの他、Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Al, SiO<sub>2</sub>, SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>N, TiO<sub>2</sub>, TiN, TiC, HfO<sub>2</sub>, HfN, HfC, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TaN, TaC, BN, B<sub>2</sub>Cなどについて調べたところ、非磁性の金属、酸化物、窒化物、炭化物など何れであってもTaと同様の効果を持つことが分かった。

【0108】次に、サンプル2について、素子サイズを $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ とし、Taを挟む2層のNiFeの厚みについて調べた。まず、2層の厚みを同じにして厚みを変化させたところ、1 nm~100 nmでは抗磁力の減少が確認できた。この膜厚の範囲で、Ta層を挟む2層のNiFeの厚みを異なるように作製したところ、同じ膜厚であるときに比較して抗磁力は、増加する傾向が見られた。この磁性体層の膜厚差の関係をさらに、自由磁性層を、  
サンプルa : NiFe(X)/Ta(3)/NiFe(Y)/Ta(3)/NiFe(Z)  
サンプルb : NiFe(X)/Ta(3)/CoFe(Y)/Ta(3)/NiFe(Z)  
サンプルc : NiFe(X)/Ta(3)/NiFe(Y)/Ta(3)/CoFe(Z)  
について、X、Y、Zを様々に変化させることで調べた。この結果、サンプルaでは、X+Y+Zの厚みが一定の条件において、X+Z=Yの条件で低い抗磁力が得られ、さらにX=Zのときほぼ最小値を得た。またサンプルbでは、X+Y+Zの厚みが一定の条件において、NiFeの飽和磁化をMs1, CoFeの飽和磁化をMs2とすると、 $Ms1 \times (X+Z) = Ms2 \times Y$ の条件で低い抗磁力が得られ、最小値はX=Zの時であった。さらにサンプルcでは、 $Ms1 \times X + Ms2 \times Z = Ms1 \times Y$ の時に低い抗磁力を得た。

【0109】これらのことから、自由磁性層を構成する磁性体層の内、中間層側よりm (m=1, 2, ...)番目に配置された磁性体層を、磁性体層mとし、前記磁性体層mの平均飽和磁化Mmと平均膜厚dmの積を $Mm \times dm$ とすると、mが奇数である $Mm \times dm$ の総和が、mが偶数である $Mm \times dm$ の総和と実質的に等しいときに低い抗磁力を得る磁気抵抗素子が可能となることが分かる。

【0110】また、サンプル3について、NiFeに挟まれた非磁性体層として、V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Cu, AgまたはAuを用いて抗磁力の変化を調べた。素子サイズは $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ とした。サンプル3と同様に、抗磁力の値がサンプル1より小さくなる非磁性体の厚みは、Vでは0.9 nm、Nbでは0.95 nm、Taでは0.7 nm、Crでは0.7 nm、Moでは0.52 nm、Wでは0.55 nm、Reでは0.42 nm、Ruで

は0.8 nm、Irでは0.4 nm、Cuでは0.8 nmなどのように、約1 nmよりも小さい領域で最小値を示した。また、それぞれ、非磁性体層の厚みが増えるに従い、いったん抗磁力がサンプル1と同等にまで増大し、Vでは1.8 nm、Crでは2.5 nm、Reでは1.5 nm、Cuでは2.1 nm等のように1.5~2.6 nmで再び減少することが確認できた。尚、それぞれの、非磁性体の層厚は成膜速度から換算しているために、実際の膜厚とは多少の誤差があるものと思われる。また2.6 nm以上では抗磁力の減少は確認できるものの、サンプル2と同様、スピントロップは観測できなかった。本実施例の非磁性体は、単元素であるほか、これらの元素から選ばれる合金、またこれらの元素の一部を窒素、酸素などを反応させた混合物であってもよい。

【0111】次に、サンプル3及びサンプル1と基本構成が同じで、素子サイズを $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ とする垂直電流型磁気抵抗素子において、自由磁性層の構成を、  
サンプルd : NiFe(2×X)  
サンプルe : NiFe(5/4×X)/Ru(0.7)/NiFe(3/4×X)  
(括弧内の式はNiFeの厚み、単位はnm)とし、Xを変えることで磁性体層の膜厚依存性を調べたところ、0.5 nm~100 nmではサンプルbの構成において抗磁力の減少が確認できた。100 nm以上については素子加工が困難であったために測定を行っていないが、同様の効果が期待できるものと思われる。

【0112】この膜厚の範囲で、Ru層を挟む2層のNiFeの厚みが同じになるように作製したところ、異なる膜厚であるときに比較してMRは減少した。

【0113】この磁性体層の膜厚差の関係を、さらに、自由磁性層を、  
サンプルf : NiFe(X)/Ru(0.7)/NiFe(Y)/Ru(0.7)/NiFe(Z)  
サンプルg : NiFe(X)/Ru(0.7)/CoFe(Y)/Ru(0.7)/NiFe(Z)  
サンプルh : NiFe(X)/Ru(0.7)/NiFe(Y)/Ru(0.7)/CoFe(Z)  
についてX、Y、Zを様々に変化させることで調べた。

この結果、サンプルfでは、X+Y+Zの厚みが一定の条件において、X+Z=Yの条件でMRが小さくなり、さらにX=Zのときほぼ最小値となった。またサンプルgでは、X+Y+Zの厚みが一定の条件において、NiFeの飽和磁化をMs1, CoFeの飽和磁化をMs2とすると、 $Ms1 \times (X+Z) = Ms2 \times Y$ の条件でMRは小さくなり、最小値はX=Zの時であった。さらにサンプルhでは $Ms1 \times X + Ms2 \times Z = Ms1 \times Y$ の時にMRが最小値となった。

【0114】これらのことから自由磁性層を構成する磁性体層の内、中間層側よりm (m=1, 2, ...)番目に配置された磁性体層を、磁性体層mとし、前記磁性体層mの平均飽和磁化Mmと平均膜厚dmの積を $Mm \times dm$ とすると、mが奇数である $Mm \times dm$ の総和が、m

が偶数である  $Mm \times dm$  の総和と異なる垂直電流型磁気抵抗素子では高MRを有する磁気抵抗素子が可能となる  
ことがわかる。

【0115】以上では、自由磁性層の磁性体層および固定磁性層の中間層近傍の磁性体層として、NiFeまたはCoFeを用いたが、上記に例示した磁性材料を用いても同様の効果が得られる。

【0116】また以上の実施例では、中間層としてAl<sub>1</sub>O<sub>3</sub>を用いたが、上記に例示した非磁性体であれば同様の効果がある。

【0117】(実施例2) マグネトロンスパッタリング法によりSi熱酸化基板上に以下の素子を作製した。

【0118】(サンプル1)

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/CoFe(32)/Al<sub>1</sub>O<sub>3</sub>(X)/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/PtMn(20)/Ta(3)

(サンプル2)

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/(CoFe(4)/Ta(3)/CoFe(4))\*4/Al<sub>1</sub>O<sub>3</sub>(X)/Fe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/PtMn(20)/Ta(3)

(サンプル3)

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/(CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(5))\*4/Al<sub>1</sub>O<sub>3</sub>(X)/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/PtMn(20)/Ta(3)

ここで、(CoFe(4)/Ta(3)/CoFe(4))\*4とは、(CoFe(4)/Ta(3)/CoFe(4))層を4回繰り返して作製したことを意味す

10

る。

【0119】多層膜をフォトリソグラフィを用いて、それぞれ素子面積が  $2 \times 5$ 、 $10 \times 25$ 、 $20 \times 50$ 、 $40 \times 100 \mu m^2$  になるようにメサ型に微細加工し、層間絶縁膜を形成し、上部電極を形成し、図7及び図8に示すような断面を有する垂直電流型磁気抵抗素子とした。これらの素子では図1と異なり、自由磁性層105が基板側に配置されている。尚、サンプル1～3の中間層であるAl<sub>1</sub>O<sub>3</sub>の膜厚Xは、それぞれの素子面積において、測定値が  $100 \Omega$  程度となるように膜厚を調整した。微細加工後、 $300^\circ C$ 、5 kOeの磁界中で1.5時間熱処理を行った。

【0120】図7の形状に微細加工したサンプル1～3において、それぞれの抗磁力とMRとを比較した。結果を(表1)に示す。素子面積が  $2 \times 5 \sim 20 \times 50 \mu m^2$  の大きさのサンプルでは、サンプル2、3がそれぞれサンプル1よりも低い抗磁力と高いMRを示した。一方、素子面積が  $40 \times 100 \mu m^2$  では、サンプル2、サンプル3ともMRは高いものの、サンプル3の抗磁力はサンプル2を上回っていることがわかる。

【0121】

【表1】

素子形状	サンプル1 MR(%) / 抗磁力 (Oe)	サンプル2 MR(%) / 抗磁力 (Oe)	サンプル3 MR(%) / 抗磁力 (Oe)
2×5	39/49	46/40	46/3
10×25	40/18	46/16	47/3
20×50	41/15	48/15	49/2
40×100	37/9	45/10	45/3

【0122】また、同じサンプルを、図8の形状に微細加工して自由磁性層の面積を素子面積よりも大きくしたところ、MRはそれぞれ1～2%以上向上し、ヒステリシス形状の角型が改善した。

【0123】(実施例3) マグネトロンスパッタリング法によりSi熱酸化基板上に以下の素子を作製した。

【0124】Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtMn(30)/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/Al<sub>1</sub>O<sub>3</sub>(1.5)/CoFe(d1)/Ru(0.7)/NiFe(d2)/Ta(3)

【0125】それぞれの多層膜をフォトリソグラフィを用いて素子面積が  $2 \mu m$  角になるようにメサ型に微細加工し、層間絶縁膜を形成後、上部電極を形成し、図1に示すような断面を持つ垂直電流型磁気抵抗素子とし

た。熱処理条件は、 $260^\circ C$ 、5 kOeの磁界中で1.5時間行った。作製した素子を  $\pm 200$  Oeの印加磁界中でMRを測定し、比較的小外部磁界におけるMRの変化を調べた。結果を(表2)に示す。尚、ここで、CoFeの飽和磁化M1は、2.15 T、NiFeの飽和磁化M2は1 Tであり、この組成ではCoFeがより高スピン分極率である。表中Nmとは、外部磁界に応答する実効膜厚d22を、 $d22 = (M2 \times d2 - M1 \times d1) / M2$  より算出し、印加磁界方向における膜面内での反磁界係数を求めた値である。Sは、 $M1 \times d1 - M2 \times d2$  の絶対値である。

【0126】

【表2】

d1 (nm)	d2 (nm)	(M1×d1+ M2×d2)/S	(M2×d2- M1×d1)/M2	Nm	MR (%)
2	4.5	44	0.2	0.00008	40
2	4.8	18.2	0.5	0.0002	46
2	5	13.28571429	0.7	0.003	47
2	10	2.50877193	5.7	0.004	49
2	20	1.547770701	15.7	0.008	48
2	30	1.93469035	25.7	0.012	41
2	50	1.188183807	45.7	0.019	40
2	100	1.089864159	95.7	0.036	30

【0127】(表2)より、 $(M1 \times d1 + M2 \times d2) / S$ の値が1.1よりも大きく2.0よりも小さく、且つNmが0.02よりも小さい領域で高いMRが得られることが分かる。これは、Nmが大きい場合、磁区の乱れが生じMRが減少し、また $(M1 \times d1 + M2 \times d2) / S$ の値が大きい場合、反強磁性カップリングの影響を強く受けるために抗磁力が増大し、磁化回転が困難になったためと思われる。

【0128】また本実施例では、軟磁性材料としてNi<sub>1</sub>Fe<sub>1</sub>を高スピン分極率材料としてFeCoをそれぞれ用いたが、上記に例示した材料を用いても同様の効果が得られる。

【0129】(実施例4)図9に示す、フラックスガイド型のセンサーを作製した。NiFeメッキで構成した下部シールド201上に下地層兼磁気分離層202としてTa、固定磁性層207としてPtMn(20)/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)、中間層206としてAl<sub>1</sub>O<sub>3</sub>、第1磁性体層205としてCoFe(1)/NiFe(4)、保護層としてTa(2)を成膜したのち、メサ型に微細加工を施し、層間絶縁膜203を形成後、ECRでTaを除き、続いて第2磁性体層であるNiFe(10)で構成されたフラックスガイド210を形成後、非磁性体層/第3磁性体層215であるRu(0.7)/CoFe(2)、中間層216であるAl<sub>1</sub>O<sub>3</sub>、固定磁性層217であるCoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/PtMn(20)と保護層を形成し、フラックスガイドを残すようにメサ加工した後、層間絶縁膜213を形成し、磁気分離層212と上部シールド211を設けた。

【0130】尚、多層膜の構成は以下のような構成となる。

【0131】下部シールド201/磁気分離層202/PtMn(20)/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/Al<sub>1</sub>O<sub>3</sub>(1.7)/CoFe(1)/NiFe(4)/NiFe(10)/Ru(0.7)/CoFe(2)/Al<sub>1</sub>O<sub>3</sub>(1.7)/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/PtMn(20)/磁気分離層212/上部シールド211

次に、このセンサーを260℃の磁場中で熱処理することで、固定磁性層207と固定磁性層217の磁化を同方向に固定した。磁性体層205と磁性体層210は強磁性カップリング、また磁性体層210と磁性体層215は反強磁性カップリングをしている。従ってフラック

スガイドを通じて導入される外部磁界に対して非磁性層を挟む磁性体層の磁化方向がそれぞれ異なる極性を示すことになる。上部電極(上部シールド)から下部電極(下部シールド)に電流を流し、下部電極(下部シールド)とフラックスガイドとの電位をV1、フラックスガイドと上部電極間の電位をV2とし、それぞれの電位の差を図10のように取ることで、S/Nの高いセンサ出力を得た。ここで、βは、増幅率である。

【0132】また本実施例の他、自由磁性層をメモリとしたMRAM等においても、高いS/Nを得ることができた。

20 【0133】(実施例5)マグネトロンスパッタリング法によりSi熱酸化基板上に以下の素子を作製した。

【0134】(サンプル1)

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/(CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3))/Al<sub>1</sub>O<sub>3</sub>(X)/CoFe(1)/NiFe(4)/Ta(3)/NiFe(6)/Ta(3)

(サンプル2)

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/(CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3))\*10/Al<sub>1</sub>O<sub>3</sub>(X)/CoFe(1)/NiFe(4)/Ta(3)/NiFe(6)/Ta(3)

(サンプル3)

30 Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/(CoFe(2)/Ru(0.7)/CoFe(3))\*10/Al<sub>1</sub>O<sub>3</sub>(X)/CoFe(1)/NiFe(4)/Ta(3)/NiFe(6)/Ta(3)

【0135】ここで、(CoFe(Y)/Ru(0.7)/CoFe(Y))\*10とは、(CoFe(Y)/Ru(0.7)/CoFe(Y))層を10回繰り返して作製したことを意味する。また、CoFeは飽和磁化が2T、NiFeは1Tのものを用いた。

【0136】それぞれの多層膜をフォトリソグラフィを用いて素子面積が2×5、10×25、20×50、40×100μm<sup>2</sup>になるようにメサ型に微細加工し、層間絶縁膜を形成し、上部電極を形成し、図1に示すような断面を持つ垂直電流型磁気抵抗素子とした。尚、サンプル1～3の中間層であるAl<sub>1</sub>O<sub>3</sub>の膜厚Xは、それぞれの素子面積において、測定値が100Ω程度となるように膜厚を調整した。微細加工後、330℃、5kOeの磁界中で1.5時間熱処理を行った。

【0137】それぞれのMRを±500Oeで測定した結果を(表3)に示す。

【0138】

【表3】

素子形状 ( $\mu\text{m}$ )	サンプル1 MR(%)	サンプル2 MR(%)	サンプル3 MR(%)
2×5	25	30	18
10×25	27	32	18
20×50	26	31	22
40×100	17	22	10

【0139】サンプル1及び2では、反強磁性体無しでもスピンバルブ型のMRを示したのに対し、サンプル3では、保磁力差型のMR特性を示した。素子面積が40×100 $\mu\text{m}^2$ の大きさのサンプルでは、サンプル1～3ともにMRの低下が大きい。これは、素子面積が増大して1000 $\mu\text{m}^2$ を超えたあたりで、固定磁性層内の磁区が多軸化が著しくなったためと思われる。また何れの素子形状においても、サンプル1または2の方が高いMRを示している。サンプル3でのMRの低下は固定磁性層である(CoFe(2)/Ru(0.7)/CoFe(3))\*10層から漏れ磁界が生じ、自由磁性層であるCoFe(1)/NiFe(4)/Ta(3)/NiFe層の磁区に乱れを生じ、MRが低下したものである。またサンプル1に比べサンプル2のMRが高いのは、非磁性体層と磁性体層の層数がより多いために安定した固定磁性層として働いているものと思われる。

【0140】このように、固定磁性層を構成する磁性体層の内、中間層側よりm (m=1, 2, ...) 番目に配置された磁性体層を、磁性体層mとし、前記磁性体層mの平均飽和磁化Mmと平均膜厚dmの積をMm×dmとすると、mが奇数であるMm×dmの総和が、mが偶数であるMm×dmの総和と実質的に等しいことで、高いMRが実現できることが分かる。

【0141】次に、サンプル2について、CoFeに挟まれた非磁性体層として、V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Cu, AgまたはAuについてMRの変化を調べた。熱処理温度は200～450℃とした。素子サイズは2×2 $\mu\text{m}^2$ とした。サンプル2と同様に、高いMRが得られる非磁性体の厚みは、0.3nm～2.6nmの範囲であった。また熱処理温度が高くなるにつれて、特に0.6nm以下の膜厚のサンプルでは、MRの低下が著しかった。非磁性体としては、上記の金属元素の合金、あるいはこれらの金属元素を50wt%以上含む合金または化合物であっても同様の効果があることが確認で

きた。

【0142】また、磁性体層の厚みとしては、0.3nm～10nmであるときに、高いMRを実現できた。

【0143】(実施例6) マグネトロンスパッタリング法によりSi熱酸化基板上に以下の素子を作製した。

【0144】(サンプル1)

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/Al<sub>0.05</sub>(X)/CoFe(1)/NiFe(4)/Ta(3)

(サンプル2)

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/CoFe(3)/Ru(0.7)/Al<sub>0.05</sub>(0.25)/CoFe(3)/Al<sub>0.05</sub>(X)/CoFe(1)/NiFe(4)/Ta(3)

(サンプル3)

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/CoFe(3)/Ru(0.35)/Al<sub>0.05</sub>(0.25)/Ru(0.35)/CoFe(3)/Al<sub>0.05</sub>(X)/CoFe(1)/NiFe(4)/Ta(3)

(サンプル4)

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/CoFe(3)/RuAl<sub>0.8</sub>(0.8)/Ru(0.35)/CoFe(3)/Al<sub>0.05</sub>(X)/CoFe(1)/NiFe(4)/Ta(3)

ここで、CoFeは飽和磁化が2.2T、NiFeは1Tのものをを用いた。

【0145】それぞれの多層膜をフォトリソグラフィーを用いて素子面積が2×2 $\mu\text{m}^2$ になるようにメサ型に微細加工し、層間絶縁膜を形成後、上部電極を形成し、図1に示すような断面を持つ垂直電流型磁気抵抗素子とした。尚、サンプル1～4の中間層であるAl<sub>0.05</sub>の膜厚Xは、それぞれの素子面積において、RAが100 $\Omega\mu\text{m}^2$ 程度となるようにした。

【0146】微細加工後、300℃及び400℃で、5kOeの磁界中で1.5時間熱処理を行った。

【0147】それぞれのMRを±5000eで測定した結果を(表4)に示す。

【0148】

【表4】

温度 (℃)	サンプル1 MR(%)	サンプル2 MR(%)	サンプル3 MR(%)	サンプル4 MR(%)
300	48	43	35	30
400	2	15	13	11

【0149】(表4)に示すように、固定磁性層の非磁性体層としてRuを用いたサンプル1では、300℃の熱処理では最も高いMRを示したものの、400℃の熱処

理後では最もMRの低下が大きかった。これは他のサンプルに比べ、固定磁界の劣化が最も大きかったことから、CoFe磁性体層とRu層の層構造が熱処理により乱れ



た、あるいは相互拡散を起こしたためと思われる。その他のサンプルでは400℃の熱処理後も、固定磁界が強った。サンプル2～4での400℃でのMRの低下には、本実施例サンプルにおける中間層であるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の酸化条件が不十分であったことが含まれているものと考えられる。

【0150】またこの他の実験から、非磁性体層としては、金属X(X=Cu, Ag, Au, Ru, Rh, Ir, Re, Os)と酸化物、窒化物、炭化物、硼化物から選ばれるR(R=SiO<sub>2</sub>, SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>N, TiO<sub>2</sub>, TiN, TiC, HfO<sub>2</sub>, HfN, HfC, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TaN, TaC, BN, B<sub>4</sub>C, あるいは以上の混合物)をX/Rの2層以上に多層化する、あるいは金属Xと酸化物Rの混合物とすることでも耐熱性の向上が見られた。

【0151】(実施例7) マグネトロンスパッタリング法により一軸磁界中でSi熱酸化基板上に以下の素子を作製した。

【0152】(サンプル1)

X	結晶構造	サンプル1 bcc MR(%)	サンプル2 hcp MR(%)
Mn	bcc	8	2
Ag	fcc	8	6
Hf	bcc	15	10
Ta	bcc	15	11
Nb	bcc	13	8
Cr	bcc	15	16
Ru	hcp	7	13
Pt	fcc	7	14
Cu	fcc	8	21

【0155】その他の実験の結果、固定磁性層が磁性体層と非磁性体層との多層膜である場合、下地層として、IVa～VIa, VIIIおよびCuより選ばれる少なくとも1種の元素を選ぶことで、反強磁性材料を用いずとも、成膜直後より、強い反強磁性結合を生じる働きがあることが分かった。また、これらの下地を用いたMRは、FeMn等の反強磁性体を用いるよりも高温までMRの劣化が少ないことが確認できた。特に、この下地層と、下地層と接する磁性体層がfccまたはhcp構造から選ばれる少なくとも1つの結晶構造、または、いずれもがbcc構造であることで、特に固定層内の磁性体層間の反強磁性結合を強くし、高いMRを得る働きがあることが分かった。またこれらのサンプルと、下地層の代わりにFeMnまたはIrMnを用いたサンプルを300～450℃の磁場中で熱処理後のMRを比較したところ、本実施例の下地を用いた垂直磁気抵抗効果素子の方が、高いMRを示した。

【0156】(実施例8) マグネトロンスパッタリング法により一軸磁界中でSi熱酸化基板上に以下の素子を作製した。

【0157】Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/X(30)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1)/NiFe(4)/Ta(3)/NiFe(4)/Ta(3)

ここで、Xは、Crベースの反強磁性材料またはMnペー

Ta(3)/Cu(500)/X(3)/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0.25)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(X)/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0.25)/NiFe(4)/Ta(3)  
(サンプル2)

Ta(3)/Cu(500)/X(3)/Co(3)/Ru(0.7)/Co(3)/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0.25)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(X)/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0.25)/NiFe(4)/Ta(3)

ここで、Xは、Hf(bcc), Nb(bcc), Ta(bcc), Ru(hcp), Pt(fcc), Cu(fcc)を選び、また、CoFeはbcc構造となる組成を選んだ。

【0153】それぞれの多層膜をフォトリソグラフィーを用いて素子面積が2×2μm<sup>2</sup>になるようにメサ型に微細加工し、層間絶縁膜を形成後、上部電極を形成し、図1に示すような断面を持つ垂直電流型磁気抵抗素子とした。尚、サンプル1、2の中間層であるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の膜厚Xは、それぞれの素子面積において、RAが100Ωμm<sup>2</sup>程度となるようにした。成膜直後のMR値を測定した結果を(表5)に示す。

【0154】

【表5】

スの反強磁性材料である。

【0158】それぞれの多層膜をフォトリソグラフィーを用いて素子面積が2×2μm<sup>2</sup>になるようにメサ型に微細加工し、層間絶縁膜を形成後、上部電極を形成し、図1に示すような断面を持つ垂直電流型磁気抵抗素子とした。350℃、磁場中で熱処理後のMR値を測定した結果を(表6)に示す。

【0159】尚、表中組成を分析したものについては、組成比も記す。

【0160】

【表6】



反強磁性体	MR(%)
*IrMn	6
*FeMn	7
Cr <sub>80</sub> Mn <sub>20</sub>	25
Cr <sub>80</sub> Mn <sub>20</sub>	27
CrTc	10
*Cr <sub>98.5</sub> Ru <sub>0.5</sub>	3
Cr <sub>90</sub> Ru <sub>10</sub>	20
Cr <sub>90</sub> Ru <sub>10</sub>	26
Cr <sub>90</sub> Ru <sub>10</sub>	24
*Cr <sub>70</sub> Ru <sub>30</sub>	2
*Cr <sub>99.5</sub> Rh <sub>0.5</sub>	4
Cr <sub>90</sub> Rh <sub>10</sub>	23
Cr <sub>90</sub> Rh <sub>10</sub>	27
Cr <sub>90</sub> Rh <sub>10</sub>	25
*Cr <sub>70</sub> Rh <sub>30</sub>	7
*Cr <sub>98.5</sub> Re <sub>0.5</sub>	6
Cr <sub>90</sub> Re <sub>10</sub>	14
Cr <sub>90</sub> Re <sub>10</sub>	26
Cr <sub>90</sub> Re <sub>10</sub>	17
*Cr <sub>70</sub> Re <sub>30</sub>	5
CrOs	12
CrIr	19
Cr <sub>50</sub> Pd <sub>50</sub>	12
CrPt	13
CrAg	11
Cr <sub>50</sub> Au <sub>50</sub>	19
Cr <sub>90</sub> Al <sub>10</sub>	13
Cr <sub>70</sub> Al <sub>30</sub>	22
Cr <sub>70</sub> Al <sub>30</sub>	20
CrPtRu	18
CrPdRu	17
CrPtRe	16
CrPdRe	18
CrPtRh	15
CrPdRh	13

\*好ましくない例

反強磁性体	サンプル1 MR(%)	サンプル2 MR(%)	サンプル3 MR(%)
*IrMn	6	7	9
*FeMn	7	8	10
*Pt <sub>95</sub> Mn <sub>05</sub>	1	1	1
Pt <sub>40</sub> Mn <sub>60</sub>	18	24	25
Pt <sub>40</sub> Mn <sub>60</sub>	26	29	31
Pt <sub>55</sub> Mn <sub>45</sub>	17	19	22
*Pt <sub>90</sub> Mn <sub>10</sub>	2	2	2
*Pd <sub>90</sub> Mn <sub>10</sub>	1	1	1
Pd <sub>40</sub> Mn <sub>60</sub>	11	14	15
Pd <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub>	16	18	20
Pd <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub>	12	15	16
*Pd <sub>90</sub> Mn <sub>10</sub>	1	1	1
*(PtPd) <sub>95</sub> Mn <sub>05</sub>	1	1	1
(PtPd) <sub>40</sub> Mn <sub>60</sub>	15	17	21
(PtPd)Mn	23	26	29
(PtPd)Mn	16	18	20
*(PtPd)Mn	1	1	1

\*好ましくない例

【0161】(表6)のように、反強磁性体層が、Mn、Tc、Ru、Rh、Re、Os、Ir、Pd、Pt、Ag、AuおよびAlから選ばれる少なくとも1種とCrとの合金であるとき、優れた耐熱性が得られた。その他の実験から、上記組成以外の添加元素が10at%以下を限度として含まれていても同様の効果があることが分かった。

【0162】(実施例9) マグネトロンスパッタリング法により一軸磁界中でSi熱酸化基板上に以下の素子を作製した。

## 10 【0163】(サンプル1)

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/X(30)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1)/NiFe(4)/Ta(3)/NiFe(4)/Ta(3)

(サンプル2)

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/NiFeCr(2)/X(30)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1)/NiFe(4)/Ta(3)/NiFe(4)/Ta(3)

(サンプル3)

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/NiFeCr(2)/X(30)/Co(2)/CoFe(1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1)/NiFe(4)/Ta(3)/NiFe(4)/Ta(3)

ここで、XはMnベースの反強磁性材料である。

20 【0164】それぞれの多層膜をフォトリソグラフィを用いて素子面積が $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ になるようにメサ型に微細加工し、層間絶縁膜を形成後、上部電極を形成し、図1に示すような断面を持つ垂直電流型磁気抵抗素子とした。5kOeの磁場中で350℃で熱処理後のMR値を測定した結果を(表7)に示す。

【0165】尚、表中組成を分析したものについては、組成比も記す。

【0166】

【表7】

【0167】(表7)より、PtまたはPdを含有するMn系反強磁性材料では、特定の組成範囲で、350℃の熱処

理温度においても、IrMn、FeMn以上の耐熱性を示す。また、これらの実施例のサンプルについてVSMで磁化曲

線を調べたところ、450℃の熱処理後においては、350℃よりさらに固定磁界が上昇し、固定磁性層の飽和磁化の減少がほとんど見られなかった。一方、IrMnやFeMnを用いた素子では、450℃の熱処理後に固定磁性層の飽和磁化が著しく減少し、固定磁界が失われて相互拡散が起こっているものと思われる。

【0168】サンプル1の下地として、NiFeCrを用いたサンプル2では、さらに耐熱性が向上している。同様の効果はNiFe、Cu等をはじめfcc構造を持つ下地層またはhcp、hct構造を持つ下地層で確認できた。X線回折の分析の結果、実施例のような下地を設けることで、反強磁性膜の(111)面配向が強くなっていることが分かった。また先述の(実施例8)記載のCrベース反強磁性膜においては、下地層がbcc構造となるとき、さらに耐熱性が向上することが分かった。

【0169】さらにサンプル3のように反強磁性体にCo層を設けることで、さらに耐熱性が向上することがわかる。Coは、CoFeに比較し、相互拡散を起こしにくいと思われる。

【0170】以上のことから、反強磁性体層が、組成式 $Mn_{1-x}Me_x$  (MeはPd、Ptから選ばれる少なくとも1種)で表され、 $4.0 \leq x \leq 5.5$  (原子量%) の範囲である時に好ましい耐熱性が得られる。これは、IrMn、FeMnに比較し、貴金属含有量が多いためであると思われる。この他の実験から、このMnMe組成に、さらにTc、Ru、Rh、Re、Os、Ir、Pd、Pt、Ag、Au、Al等の含有量が10at%を限度として含まれていても優れた耐熱性を示した。

【0171】反強磁性体層が下地層上に形成され、下地層と反強磁性体層がfccまたはfcp構造から選ばれる少なくとも1つの結晶構造、あるいは下地層と反強磁性体層がいずれもbcc構造であるとき、耐熱性が向上する。これは反強磁性体の結晶成長が下地層により促進され、歪みが減少することにより、反強磁性体を構成する元素の拡散が抑制されるためであると思われる。

【0172】また少なくとも反強磁性体と接する磁性体層が、Coである時、特に耐熱性が高い。

【0173】(実施例10) マグネトロンスパッタリング法によりSi熱酸化基板上に以下の素子を作製した。

【0174】(サンプル1)  
Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtMn(30)/X(0.5)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1)/CoFe(3)/Ta(3)  
(サンプル2)

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtMn(30)/CoFe(1.5)/X(0.5)/CoFe(1.5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1)/CoFe(3)/Ta(3)

ここで、Xは固定磁性層の一部を構成する強磁性体である。

【0175】それぞれの多層膜をフォトリソグラフィーを用いて素子面積が $2 \times 2 \mu m^2$ になるようにメサ型に微細加工し、層間絶縁膜を形成し、上部電極を形成し、

図1に示すような断面を持つ垂直電流型磁気抵抗素子とした。350℃、磁場中で熱処理後のMR値を測定した結果を(表8)に示す。

【0176】尚、表中組成を分析したものについては、組成比も記す。

【0177】

【表8】

	サンプル1 MR(%)	サンプル2 MR(%)
*CoFe	23	23
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	80	34
MnZnフェライト	82	33
FeAlO	86	38
FeTa <sub>2</sub> N	32	34
FeHfN	82	85
FeTaC	33	36
FeHfC	33	36
CoFeB	37	88
CoTaZr	38	40
CoTa <sub>2</sub> Nb	33	85

\*好ましくない例

【0178】(表8)から、少なくとも反強磁性体層および非磁性体層の少なくとも一方と接する磁性体層の少なくとも一部が、酸素、窒素および炭素から選ばれる少なくとも1種の元素を含有する強磁性体を用いることで、耐熱性が著しく向上することが分かる。

【0179】これは、磁性体層の少なくとも一部が酸化物、窒化物または炭化物など比較的熱安定な物質で構成されることで、熱処理時の層間拡散に基づくMRの劣化を抑制できたためと思われる。この構成は本実施例のように、磁性体層がその層内において、①金属強磁性体/酸素、窒素または炭素含有強磁性体/金属強磁性体のような3層構造、②酸素、窒素または炭素含有強磁性体/金属強磁性体のような2層構造、あるいはさらに③磁性体層が全部、酸素、窒素または炭素を含有した強磁性体、であってもよい。

【0180】酸素含有強磁性体としては、本実施例のFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、MnZnフェライトの他、NiZnフェライトなどのフェライト材料に代表されるスピネル酸化物、ガーネット型酸化物、あるいはペロブスカイト型酸化物等でも効果があることを確認している。また本実施例のFeAlOのようなTMO(T=Fe, Co, Ni; M=Al, Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mg)等の酸化物強磁性体でも同様の効果があることを確認した。窒素含有強磁性体としては、本実施例のFeTa<sub>2</sub>N、FeHfNの他、TN、TMN(ここで、T、Mは上記と同様)等の窒化物強磁性体を、炭素含有強磁性体としては、本実施例のFeTaC、FeHfCの他、TMC(ここで、T、Mは上記と同様)等の炭化物強磁性体を用いても同様の効果が確認された。

【0181】また磁性体層の少なくとも一部が、アモルファス強磁性体であることで、熱処理時の層間拡散を抑制できる。アモルファス材料として特に限定はないが、Co(Fe)NbZr、Co(Fe)TaZr、CoFeB、Co(Fe)Ti、Co(Fe)Zr、

Co(Fe)Nb, Co(Fe)MoBZr, Co(Fe)VZr, Co(Fe)MoSiZr, Co(Fe)MoZr, Co(Fe)MoVZr, もしくはCo(Fe)MnB等では高耐熱性の効果が確認された。

【0182】(実施例11) マグネトロンスパッタリング法によりSi熱酸化基板上に以下の素子を作製した。

【0183】(サンプル1)

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtMn(da)/CoFe(df)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Y)/CoFe(1)/NiFe(5)/Ta(3)

【0184】dfおよびdaを様々に変えて作製したそ

れぞれの多層膜をフォトリソグラフィーを用いて素子面積が $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ になるようにメサ型に微細加工し、層間絶縁膜を形成し、上部電極を形成し、図1に示すような断面を持つ垂直電流型磁気抵抗素子とした。350℃、磁場中で熱処理後のMR値を測定した結果を(表9)に示す。なお、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の膜厚Yは、RAが100Ωμm程度となる膜厚とした。

【0185】

【表9】

df (nm)	da (nm)	df/da	サンプル1 MR(%)
*1	*3	0.33	6
2	*3	0.66	8
10	*3	3.3	7
50	*3	*17	6
*60	*3	*20	8
*1	5	0.2	9
2	5	0.4	18
10	5	2	18
50	5	*10	7
*60	5	*12	5
*1	10	0.1	9
2	10	0.2	24
10	10	1	82
50	10	5	21
*60	10	*6	9
*1	20	*0.03	8
2	20	0.1	23
10	20	0.5	29
50	20	2.5	19
*60	20	3	8
*1	100	*0.01	2
2	100	*0.02	4
10	100	0.1	17
50	100	0.5	21
*60	100	0.6	9
1	*200	*0.005	1
2	*200	*0.01	3
10	*200	*0.05	6
50	*200	0.25	9
*60	*200	0.3	7

\*好ましくない例

【0186】それぞれの微細加工前のサンプルを260℃、350℃、400℃、450℃磁場で熱処理後、VSMを用いて磁化曲線を調べた。全体的に、固定磁性層の厚みが厚く、反強磁性体の厚みが薄いほど、熱処理後の固定磁界が強く、磁性体の構造が維持される傾向はあるが、反強磁性体が薄すぎると、固定磁界が減少する傾向があった。また、磁性体層の厚みが厚すぎると、固定磁界の減少が見られた。熱処理温度が上がるにつれ、熱応力や、中間層界面の乱れによると思われる抗磁力の増大が観察されたものの、固定磁界そのものは次第に強くなり、熱処理温度が350℃～400℃と高温プロセスを用いることで、反強磁性膜の固定磁界が増大するという効果が明らかとなった。これはMRカーブでも確認している。

【0187】この一例として、図11に260℃と400℃で熱処理を行ったMR曲線を示す。

【0188】但し、サンプル形状は、

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtMn(300)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Y)/CoFe(3)/Ta(3)

である。図から中間層が最適化されていないため、あるいはFeCo(3)/PtMn(30)の比率が0.1と比較的小さいことによる拡散の影響と思われるMRの低下が観測されるものの、400℃の熱処理後において、明らかな固定磁界の増大が観察される。なお、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の膜厚Yは、RAが100Ωμm程度となる膜厚とした。

【0189】本実施例の中で、最も優れたサンプルにおいては、450℃の熱処理後も15%以上のMRが得られた。MR値は、中間層の出来具合にも依存するために、実質的に本実施例の範囲すなわち、固定磁性層の層厚df、反強磁性体の厚みをdaとすると

$2 \text{ nm} \leq df \leq 50 \text{ nm}$ 、 $5 \text{ nm} \leq da \leq 100 \text{ nm}$ 、 $0.1 \leq df/da \leq 5$

の範囲においては優れた耐熱性が得られることが分か

る。

【0190】また本実施例では反強磁性体としてPtMnを用いたが、その他の反強磁性体においても350℃～450℃で熱安定性が得られる範囲はほぼ同じであることが確認できた。

【0191】(実施例12) マグネトロンスパッタリング法によりSi熱酸化基板上に以下の素子を作製した。

【0192】(サンプル1)

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtMn(20)/CoFe(6)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1.8)/CoFe(1)/NiFe(5)/Ta(3)

(サンプル2)

Ta(3)/(Cu(250)/Ta(3))\*2/PtMn(20)/CoFe(6)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1.8)/CoFe(1)/NiFe(5)/Ta(3)

(サンプル3)

熱処理温度 (℃)	サンプル1 MR(%)	サンプル2 MR(%)	サンプル3 MR(%)
300	45	46	47
350	25	32	37
400	12	20	25
450	8	15	20

【0195】(表10)より、300℃の熱処理ではサンプル1～3のいずれも同程度のMRを示すのに対し、熱処理温度が上がるにつれ、サンプル2またはサンプル3のように下地電極が多層化されているほうが、MRの劣化が少ない。

【0196】同様の下部電極が、多層化されたことによる熱処理特性の向上は、CuとTaの組み合わせの他、Ag、Au、AlおよびCuから選ばれる少なくとも1種を主組成とする高導電性金属層と、IVa～VIA族およびVIII族から選ばれる少なくとも1種を主組成とする元素、あるいは導電性酸化物、導電性窒化物および導電性炭化物から選ばれる粒成長抑制層との多層膜であれば、同様の効果が得られることが確認できた。これらの多層膜電極は、熱処理による電極の粒成長を抑制し、層構造の乱れを少なくする働きがあるために、耐熱性が高まったものと考えられる。また、高導電性金属層の厚みとしては、粒成長の抑制の点から、5nm～100nm程度、粒成長抑制層としては0.7nm～5nm程度が好ましい。

【0197】以上の実施例1～12においては、トンネル磁気抵抗効果を用いた素子について記載した。このトンネル磁気抵抗効果は、中間層が、酸素、窒素、炭素および硼素から選ばれる少なくとも1種の元素を含む絶縁体または半導体であるときに生じる。具体的な酸化物、窒化物、炭化物、硼化合物または半導体としては、SiO<sub>2</sub>、SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AlN、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiC、HfO<sub>2</sub>、HfN、HfC、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Ta<sub>2</sub>N、TaC、BN、B<sub>2</sub>C、DLC、C<sub>60</sub>などが挙げられる。これらの中間層内に、Cu、Ag、Au、Pt、Pd、Rh、RhIr、Ruなどを始めとする元素が20%以下含まれていても、十分高抵抗であれば同様の効果が得られている。中間層の形態としては、絶縁物と導電物との多層構造でもよく、また導電元素が絶縁体に覆われた構造でも

Ta(3)/(Cu(50)/Ta(3))\*10/PtMn(20)/CoFe(6)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1.8)/CoFe(1)/NiFe(5)/Ta(3)

(Cu(50)/Ta(3))\*10とは、Cu(50)/Ta(3)を10回多層化したことを意味する。

【0193】それぞれの多層膜をフォトリソグラフィを用いて素子面積が2×2μm<sup>2</sup>になるようにメサ型に微細加工し、層間絶縁膜を形成後、上部電極を形成し、図1に示すような断面を持つ垂直電流型磁気抵抗素子とした。300℃、350℃、400℃、450℃での磁場中熱処理後のMR値を(表10)に示す。

【0194】

【表10】

よい。

【0198】次に、中間層が非絶縁体であり、GMR効果により磁気抵抗効果を示す場合について記載する。

【0199】(実施例13) マグネトロンスパッタリング法によりSi熱酸化基板上に以下の素子を作製した(サンプル1)

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtMn(10)/Co(3)/Ru(0.7)/Co(3)/Cu(2.2)/Co(1)/NiFe(2)/Pt(7)/Ta(10)

(サンプル2)

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtMn(10)/Co(3)/Ru(0.7)/Co(3)/Cu(2.2)/Co(1)/NiFe(2)/Ta(3)/NiFe(4)/Ta(3))

(サンプル3)

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtMn(10)/Co(3)/Ru(0.7)/Co(3)/Cu(2.2)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0.3)/Co(1)/NiFe(2)/Ta(3)/NiFe(4)/Ta(3)

(サンプル4)

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtMn(10)/Co(3)/Ru(0.7)/Co(3)/Cu(1.1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0.3)/Cu(1.1)/Co(1)/NiFe(2)/Ta(3)/NiFe(4)/Ta(3)

(サンプル5)

40 Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtMn(10)/Co(3)/Ru(0.7)/Co(3)/CuAlO(2.2)/CoFe(1)/NiFe(2)/Ta(3)/NiFe(4)/Ta(3)

(サンプル6)

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtMn(10)/FeN(3)/Cr(0.7)/FeN(2)/CoFeB(1)/CuAlO(2.2)/CoFeB(1)/NiFe(2)/Ta(3)/NiFe(4)/Ta(3)

【0200】それぞれの多層膜をEBリソグラフィを用いて素子面積が0.1×0.1μm<sup>2</sup>になるようにメサ型に微細加工し、層間絶縁膜を形成し、上部電極を形成し、図1に示すような断面を持つ垂直電流型磁気抵抗素子とした。なお、微細化された素子の厚みは何れも同じとし

た。

【0201】磁場中熱処理後のMR値と抵抗値を(表11)に示す。

【0202】

【表11】

サンプル	抵抗値(Ω)	MR(%)
1	0.6	2
2	0.5	10
3	1	12
4	1.1	15
5	0.8	12
6	1.5	8

【0203】サンプル1とサンプル2より、自由磁性層が本発明の構成となることで、MRの向上が見られる。これは本発明の自由磁性層により磁区構造が変化したこと、および微細化により増大した反磁界を減少したためであると思われる。また、サンプル3およびサンプル4のように、高抵抗である非磁性体と遷移金属との多層膜とすることで、抵抗が上昇し、且つMRが向上する。同様のことがサンプル5のように、高抵抗非磁性体と遷移金属の化合物でも見られる。またサンプル6のように、磁性体層を高抵抗な窒化物やアモルファス強磁性体とすることで、若干MRが低下するものの、抵抗が増大していることがわかる。

【0204】以上のように、中間層が遷移金属から選ばれる少なくとも1種の元素、あるいは遷移金属と酸素、窒素または炭素から選ばれる少なくとも1種の化合物導電性材料であり、かつ素子面積が $0.01\mu\text{m}^2$ 以下であることを特徴とすることで、高MR、高抵抗を持つGMR効果を利用した垂直電流型磁気抵抗効果素子が作製できことが分かる。

【0205】素子面積が $0.01\mu\text{m}^2$ 以下であるのは素子抵抗の向上のために必要で、また、微細化による抗磁力の劣化先述の本発明の磁気抵抗素子により解決することができる。

【0206】中間層としては、本実施例のCuの他、遷移金属のなかでも特に、V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Cu, Ag, Au, Ru, Rh, Ir, ReおよびOsから選ばれる少なくとも1種を用いると同様の効果が得られる。

【0207】また、RuAlO化合物や、Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ru, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の多層膜のように、これらの元素が導電性を失わない程度に酸化、窒化または炭化した導電性化合物、あるいは遷移金属Xと酸化物、窒化物、炭化物および硼化物から選ばれるR(R=SiO<sub>2</sub>, SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>N, TiO<sub>2</sub>, TiN, TiC, HfO<sub>2</sub>, HfN, HfC, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TaN, TaC, BN, B<sub>2</sub>C、あるいは以上の混合物)のXR混合物、あるいはX/Rのように2層以上の多層膜を用いることで素子抵抗の向上あるいは耐熱性の向上ができることが確認できた。

【0208】また、中間層を挟む磁性体として、本実施例のCoFeBの他、少なくとも一つの磁性層の少なくとも一部が、酸素、窒素または炭素を含有する強磁性体、またはアモルファス強磁性体であることで、CPP-GMR効果による垂直電流型磁気抵抗素子の素子抵抗を向上させることができる。具体的には、酸素含有強磁性体としてはFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MnZnフェライト、NiZnフェライトなどのフェライト材料に代表されるスピネル酸化物、ガーネット型酸化物、あるいはペロブスカイト型酸化物等、またはTMO(T=Fe, Co, Ni; M=Al, Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mg)等の酸化物強磁性体で同様の効果が見られた。窒素含有強磁性体としては、TN、TMN(ここで、T、Mは上記と同様)等の窒化物強磁性体で同様の効果が見られた。炭素含有強磁性体としては、TMC(ここで、T、Mは上記と同様)等で同様の効果が見られた。アモルファス材料として、Co(Fe)NbZr, Co(Fe)TaZr, CoFeB, Co(Fe)Ti, Co(Fe)Zr, Co(Fe)Nb, Co(Fe)MoBZr, Co(Fe)VZr, Co(Fe)MoSiZr, Co(Fe)MoZr, Co(Fe)MoVZr, Co(Fe)MnB等で同様の効果が確認された。

【0209】(実施例1-4) MOS基板上に、マグネトロンスパッタリング法により下部電極配線を施し、CMPをかけたMOS基板上に、次のような多層膜を作製した。

【0210】(サンプル1)

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/NiFe(1)/FeCo(1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Y)/CoFe(10)/PtMn(20)/Ta(3)

(サンプル2)

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/NiFe(2)/Ta(3)/NiFe(1)/FeCo(1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Y)/CoFe(10)/PtMn(20)/Ta(3)

(サンプル3)

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/NiFe(3)/Ru(0.7)/FeCo(1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Y)/CoFe(10)/PtMn(20)/Ta(3)

それぞれの膜の素子形状が、aを長軸、bを短軸とする略楕円体(図12(b))となるようにステップを用いてメサ加工し、それぞれの多層膜において、a/bが1、1.5、5、10、12の比率となる素子を作製した。尚、全てaの長さは1000nmとし、素子はワード線およびセンス線の幅は2000nmとした。微細加工後、上部配線を形成し、400℃の水素シンターを行った後、図12(a)に示すようなメモリ素子とした。このメモリを240℃の真空中で、10kOeの磁場を印加し、固定磁性層の磁化方向を決定した。なお、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の膜厚Yは、RAが1kΩμm程度となる膜厚とした。

【0211】MOSがOFFの状態、ワード線及びセンス線に電流を流し、発生するクロス磁界により自由磁性層に書き込みを行った。次に、MOSがONの状態、各素子にセンス電流を流し、自由磁性層が固定磁性層に対して、磁化が平行のときと、反平行の時の出力を比較した。それぞれの素子に必要な書き込み消費電力と出力値について規格化した値を、消費電力(表12)お

よび出力値 (表 13) についてそれぞれ示す。

【0212】

【表 12】

a/b	サンプル 1	サンプル 2	サンプル 3
1	1	0.01	0.04
1.5	1.4	0.08	0.3
5	1.7	2	2.3
10	14.6	8.6	9.2
12	19.6	12	18

【0213】

【表 13】

a/b	サンプル 1	サンプル 2	サンプル 3
1	1	1.2	1.1
1.5	1.1	1.3	1.2
5	1.2	1.5	1.4
10	1.3	1.4	1.2
12	0.9	1.1	1

【0214】 (表 12) および (表 13) より、本実施例のサンプル 2 及びサンプル 3 においては、低消費電力と高出力を両立できることが分かる。また、素子形状は、 $a/b$  が  $1.5 < a/b < 10$  であるとき最も高い出力が得られた。

【0215】 (実施例 15) AlTiC 基板上に磁気センサー (図 13) を形成した。

【0216】 (サンプル 1) 下部シールド 301/磁気分離層 302/PtMn(20)/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/Al<sub>0.15</sub>/CoFe(1)/NiFe(3)

(サンプル 2) 部シールド 301/磁気分離層 302/PtMn(20)/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/Al<sub>0.15</sub>/CoFe(1)/NiFe(3)/NiFe(4)/Ta(3)/NiFe(4)/磁気分離層 312/上部シールド 311

(サンプル 3) 部シールド 301/磁気分離層 302/PtMn(20)/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/Al<sub>0.15</sub>/CoFe(1)/NiFe(3)/NiFe(5)/Ru(0.7)/NiFe(3)/磁気分離層 312/上部シールド 311

ここで、NiFe/Ta/NiFe および NiFe/Ru/NiFe は (図 13) のフラックスガイド 310 に相当する。PtMn は反強磁性層であり、CoFe/Ru/CoFe は固定磁性層 307 であり、Al<sub>0.15</sub> は非磁性層 306 であり、CoFe/NiFe は自由磁性層 305 である。これらの層を絶縁層 303 とともに形成した。熱処理は、フラックスガイド方向に 280℃、1.5 時間、5 kOe で行った後、フラックスガイドに垂直に (図 13 紙面に垂直) 1800℃、1.5 時間、5 kOe の磁場中で行った。

【0217】 3 種類のセンサーを用いて、トラック密度

が 90 kTPI (tracks per inch) , 線記録密度は 550 kBPI (bits per inch) で記録された HDD 記録媒体をデータ転送速度 211 Mビット/秒で再生実験を行った。ヘッドの浮上量は 20 nm とした。ヘッドのビット誤り率はサンプル 1 が  $1 \times 10^{-1}$ 、サンプル 2 が  $1 \times 10^{-1}$ 、サンプル 3 が  $1 \times 10^{-1}$ 、であった。

【0218】 以上の実施例のように本発明の自由磁性層を用いた磁気センサーは高い BER を実現できる。

【0219】 (実施例 16) マグネトロンスパッタリング法により一軸磁界中で Si 熱酸化基板上に以下の素子を作製した。

【0220】 (サンプル 1)

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtMn(15)/CoFe(2)/Ru(0.7)/CoFe(2)/Al<sub>0.2</sub>/CoFe(1)/NiFe(1)/Ta(3)

(サンプル 2)

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/NiFe(4)/PtMn(15)/CoFe(2)/Ru(0.7)/CoFe(2)/Al<sub>0.2</sub>/CoFe(1)/NiFe(1)/Ta(3)

(サンプル 3)

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/NiFeCr(4)/PtMn(15)/CoFe(2)/Ru(0.7)/CoFe(2)/Al<sub>0.2</sub>/CoFe(1)/NiFe(1)/Ta(3)

(サンプル 4)

Ta(3)/(Cu(5)/Ta(1))\*100/NiFeCr(4)/PtMn(15)/CoFe(2)/Ru(0.7)/CoFe(2)/Al<sub>0.2</sub>/CoFe(1)/NiFe(1)/Ta(3)

(サンプル 5)

Ta(3)/Cu(500)/NiFe(1)/CoFe(1)/Al<sub>0.2</sub>/CoFe(3)/Ru(0.7)/Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>/PtMn(15)/Ta(3)

(サンプル 6)

Ta(3)/Cu(500)/NiFe(1)/CoFe(1)/Al<sub>0.2</sub>/CoFe(3)/Ru(0.7)/Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>(3)/PtMn(15)/Ta(3)

(サンプル 7)

Ta(3)/Cu(500)/NiFe(1)/CoFe(1)/Al<sub>0.2</sub>/CoFe(3)/Ru(0.7)/Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>(3)/PtMn(15)/Ta(3)

(サンプル 8)

Ta(3)/Cu(500)/NiFe(1)/CoFe(1)/Al<sub>0.2</sub>/CoFe(3)/Ru(0.7)/Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>(1)/NiFe(2)/PtMn(15)/Ta(3)

【0221】 それぞれの多層膜をフォトリソグラフィを用いて素子面積が  $2 \times 6 \mu\text{m}^2$  になるようにメサ型に微細加工し、層間絶縁膜を形成し、上部電極を形成し、図 1 または図 7 に示すような断面を持つ垂直電流型磁気抵抗素子とした。5 kOe 磁場中で 300~400℃ で熱処理後の MR 値を測定した結果を (表 14) に示す。

【0222】 尚、サンプル 1~8 で、CoFe と記載しているものは、Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub> 組成である。

【0223】

【表 14】

サンプル	MR(%)300℃	MR(%)350℃	MR(%)400℃
1	48	22	9
2	49	48	89
3	50	48	43
4	50	49	46
5	45	18	6
6	44	28	8
7	47	35	30
8	43	38	35

【0224】(表14)より、膜下部を固定磁性層としたサンプル1～4においては、サンプル1に比べ、NiFeまたはNiFeCr下地を用いたサンプル2およびサンプル3の耐熱性が優れている。またサンプル3の下地電極を多層化したサンプル4では、さらに耐熱性の向上が確認できる。一方、膜上部を固定磁性層としたサンプル5～8においては、PtMn下部のCoFe組成がCoリッチになるにつれ、あるいはNiFeとなることで、耐熱性の向上が見られる。

【0225】尚、X線回折からは、Coが増加するに伴い、bccからfccまたはfcc構造へと変化していることが分かった。尚、本実施例の高耐熱性が特に他の実施例より優れているのは、構造の最適化ばかりでなく、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層の最適作製にも依存している。

【0226】PtMnをPtPdMnに置き換えた場合も、同様に優れた高耐熱性を確認している。

【0227】またこのときの好ましい組成は反強磁性体層が、Mn<sub>1-x</sub>Me<sub>x</sub> (MeはPd、Ptから選ばれる少なくとも1種)で表され40 ≤ X ≤ 55 (原子量%)の範囲であった。

【0228】(実施例17) マグネトロンスパッタリング法によりSi熱酸化基板上に以下の素子を作製した。

【0229】(サンプル1)

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/NiFe(5)/Ta(3)/NiFe(5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0.9)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(15)/Ta(3)

(サンプル2)

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/NiFe(5)/Ru(0.9)/NiFe(5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0.9)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(15)/Ta(3)

(サンプル3)

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/NiFe(5)/Ta(3)/NiFe(9)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0.9)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(15)/Ta(3)

(サンプル4)

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/NiFe(5)/Ru(0.9)/NiFe(9)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0.9)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(15)/Ta(3)

(サンプル5)

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/CoFe(4)/Ta(3)/NiFe(9)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0.9)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(15)/Ta(3)

(サンプル6)

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/CoFe(4)/Ru(0.9)/NiFe(9)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0.9)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(15)/Ta(3)

【0230】サンプル5とサンプル6の自由磁性層を構成するCoFe(4)およびNiFe(9)は、膜厚×飽和磁化がほぼ

等しい値とした。またサンプル1、3、5のそれぞれの自由磁性層は非磁性体層であるTa(3)により主に静磁結合し、サンプル2、4、6はRu(0.9)によりおもに反強磁性結合を行っていると考えられるサンプルである。

【0231】それぞれの多層膜を5 kOe磁場中、280℃で熱処理し、EBとフォトリソグラフィーを用いて素子面積が0.1×0.3及び0.3×0.3及び1×3 μm<sup>2</sup>になるようにメサ型に微細加工した。ここで、素子の長手方向と熱処理方向は平行となるように加工している。層間絶縁膜を形成後、上部電極を形成し、図1及び図7に示すような断面を持つ垂直電流型磁気抵抗素子とした。

【0232】まず、素子形状が1×3 μm<sup>2</sup>の素子について調べた。それぞれのサンプルの±2000e印加時のMR値は、サンプル2が5%程度であったのに対し、その他は何れも30%程度であった。次に、これらの素子の長手方向に、磁気抵抗が最大となるように、2000eの外部磁場を印加し、自由磁性層に磁化方向のメモリを行った。サンプル1及びサンプル3～6の素子のメモリ安定性を調べるために、250℃、1時間の熱安定性試験及び約50eの回転磁界中での外乱磁場安定性試験を行った。この結果、サンプル3～6では、それぞれの試験後も抵抗値に変化が見られなかった。一方、サンプル1においては、素子抵抗の減少がみられた。これらのことから、サンプル3～6の構成では、自由磁性層に磁化方向を安定にメモリできることがわかる。

【0233】同様の条件の実験を、0.1×0.3 μm<sup>2</sup>の素子に行ったところ、サンプル3及び4では、反転磁界の増大のため2000eでの磁化反転が十分行えなかった。一方、サンプル5およびサンプル6は、1×3 μm<sup>2</sup>と同様メモリの安定性が確認できた。

【0234】また同様の条件の実験を、0.3×0.3 μm<sup>2</sup>の素子に行ったところ、サンプル3～6の何れにおいても磁化反転が行えたものの、メモリの安定性が確認できたサンプルはサンプル5及び6のみであった。

【0235】以上のことから、自由磁性層が、膜厚×飽和磁化が異なる磁性体層と非磁性体の多層膜であること、あるいは、膜厚×飽和磁化が等しい場合、保磁力が異なることでメモリ効果を持たせることができ、特に、膜厚×飽和磁化が等しい素子においては、メモリ効果の素子のサイズ及び形状に対する依存性が小さいことがわかる。



【0236】(実施例18) マグネトロンスパッタリング法によりSi熱酸化基板上に以下の素子を作製した。

【0237】(サンプル1)

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtMn(30)/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Y)/NiFe(5)/Ru(0.7)/NiFe(3)/Ta(3)

(サンプル2)

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtMn(30)/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Y)/NiFe(3)/Ru(0.7)/NiFe(5)/Ta(3)

【0238】なお、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の膜厚Yは、RAが100Ωμm程度となる膜厚とした。それぞれの多層膜を5kOe 10 磁場中、240℃で熱処理し、フォトリソグラフィーを用いて素子面積が3×3μm<sup>2</sup>になるようにメサ型に微細加工した。層間絶縁膜を形成後、上部電極を形成し、図1及び図7に示すような断面を持つ垂直電流型磁気抵抗素子とした。サンプル1およびサンプル2のMR曲線および自由磁性層であるNiFe/Ru/NiFe層の磁化状態を図14に示す。サンプル1、サンプル2ともに、膜厚比の厚い磁性層が、外部磁界に対して応答していることが分かる。またサンプル1、サンプル2ともに通常のスピバルブ型TMRと異なり、外部磁界に対して磁気抵抗の 20 極大値が観察でき、特に、自由磁性層の内、中間層に近い磁性体層が薄いサンプル2においては顕著な極大値を示していることが分かる。サンプル1、サンプル2それぞれにおいて、外部磁界を正方向に増やした場合、自由磁性層内の磁化状態はb'→c'またはb→cへの変化を行うが、これらはスピフロップを伴う磁化過程であるために、外部磁界を取り除いたときに可逆であり、初期の自由磁性層の磁化状態を失わない。また、この過程で特にサンプル2においては、MRが大きく変化する。これらを利用すれば、サンプル2に類する構成とし、外部磁 30 界の変化に対する磁気抵抗値を測定することで、磁化状態を破壊せずに、磁化状態を読みとることが可能であることがわかる。

【0239】尚、サンプル2に類する構成とは、少なくとも1層の自由磁性層が中間層側より、第1磁性体層、第1非磁性体層、第2磁性体層の少なくとも3層より構成され、前記第1磁性体層の平均膜厚をd1、平均飽和磁化をM1、前記第2磁性体層の平均膜厚をd2、平均飽和磁化をM2とすると、M2×d2>M1×d1であり、外部磁場の変化に対し、磁気抵抗値が少なくとも1 40 つの極大値または極小値を取りうる磁気抵抗素子を指す。

【0240】(実施例19) マグネトロンスパッタリング法によりSi熱酸化基板上に以下の素子を作製した。

【0241】Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtMn(15)/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Y)/NiFe(4)/Ru(0.9)/NiFe(4)/Ru(0.9)/NiFe(7)/Ta(3)

なお、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の膜厚Yは、RAが100Ωμm程度となる膜厚とした。この多層膜を5kOeの磁場中、280℃で熱処理し、EBとフォトリソグラフィーを用いて素子 50

面積が0.5×1.5μm<sup>2</sup>になるようにメサ型に微細加工した。層間絶縁膜を形成し、上部電極を形成し、図1または図7に示すような断面を持つ垂直電流型磁気抵抗素子とした。この素子を、長手方向に5000eの磁界をかけて、最上層のNiFe(7)を磁化反転させた後、磁界を取り除き、±1000eの外部磁場を印加したときの磁性層の磁化状態について図15の模式図に示す。図15では、固定磁性層401のうち、中間層402にもっとも近いCoFe層から上の構成のみ記している。図15で、Bが磁化安定状態であり、第2非磁性体406上の第3磁性体層(メモリ層407)の磁化反転磁界以下の外部磁界を印加したとき、AまたはCのような磁化状態の変化を生じる。尚、この図では動作説明の簡単化のため、スピフロップ状態は示していない。第1磁性体層403と第2磁性体層405は、非磁性層404を介して反強磁性結合を行っているために、比較的外部磁場が小さければ元のBの状態にもどる。このとき、磁気抵抗の変化はB→Aの変化でもっとも大きく増加する。また磁性層407の磁化状態を反転させたときの様子を図16に示す。図16で磁化安定状態はBで、B→Cの変化で抵抗の顕著な減少が確認できる。

【0242】この原理を用いて、本実施例の磁気抵抗素子のメモリ状態の検出を行った。図17に素子構成を示す。

【0243】先と構成順を逆に成膜した多層膜をCMOSと下部配線を形成した基板上に形成した。この多層膜を5kOeの磁場中、280℃で熱処理し、EBとフォトリソグラフィーを用いて素子面積が0.5×1.5μm<sup>2</sup> 1 になるようにメサ型に微細加工した。層間絶縁膜を形成後、上部電極を形成し、図17A、Bに示すようなMRAM素子を形成した。

【0244】ワード線とビット線を用いた電流一致書き込みにより第3磁性体層に磁化状態をメモリした。読み込み時に、素子に直列に接続されたCMOSのスイッチをONし、センス電流を流した。この際に、ワード線に読み込み電流を流すことで、読みとり磁界を発生し、素子間にかかる電圧の変化を読みとった。図17Bでは読みとり磁界と中間層の磁化方向が一致しているために、読みとり磁界に対する電圧変化がほとんどみられず、磁化が固定磁性層の磁化方向と平行であることが判別できる状態を示した。

【0245】以上のように、自由磁性層を多層化することで、非破壊でメモリの磁化状態をすることができるMRAM素子を作製することができることがわかる。

【0246】(実施例20) マグネトロンスパッタリング法によりSi熱酸化基板上に以下の素子を作製した。

【0247】(サンプル1)

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/PtMn(15)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Y)/NiFe(4)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Y)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(15)/Ta(3)

( サンプル 2 )

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/PtMn(15)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Y)/NiFe(2)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Y)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(15)/Ta(3)

( サンプル 3 )

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/PtMn(15)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Y)/NiFe(3)/Ta(3)/NiFe(5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Y)/CoFe(3)/PtMn(15)/Ta(3)

( サンプル 4 )

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/PtMn(15)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Y)/NiFe(3)/Ta(3)/NiFe(5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Y)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(15)/Ta(3)

( サンプル 5 )

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/PtMn(15)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Y)/NiFe(3)/Ru(0.9)/NiFe(5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Y)/CoFe(3)/PtMn(15)/Ta(3)

( サンプル 6 )

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/PtMn(15)/CoFe(2)/Ru(0.9)/CoFe(4)/Ru(0.9)/CoFe(2)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Y)/NiFe(3)/Ru(0.9)/NiFe(5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Y)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(15)/Ta(3)

【0248】なお、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の膜厚Yは、RAが300Ωμm程度となる膜厚とした。この多層膜を5kOeの磁場中、280℃で熱処理し、EBとフォトリソグラフィーを用いて素子面積が0.1×0.3μm<sup>2</sup>になるようにメサ型に微細加工した。層間絶縁膜を形成し、上部電極を形成し、2つの中間層を持つ垂直電流型磁気抵抗素子とした。これらの素子の長手方向に磁界をかけてMRを測定したところ、サンプル2を除く全ての素子で最適磁界において30%程度の磁気抵抗変化を得た。サンプル2ではNiFe層が比較的薄いために十分なソフト性を得られず磁気抵抗変化は10%程度であった。素子の保磁力はサンプル2を除けばサンプル1が最も高く、その他の素子と比較して反磁界の影響が高いものと考えられる。また、サンプル1はMR曲線の非対称性がもっとも大きかった。尚、サンプル3～サンプル5において、固定磁性層を形成する磁性体層の積層数が中間層に対して非対称に設けているのは、外部磁界が比較的弱いとき自由磁性層を構成する2つの磁性体層が互いに反平行になっているためである。十分に大きな外部磁界を印加した場合、これらの固定自由磁性層は中間層に対して対称の構成であってもよい。尚、サンプル3の構成では、外部磁界が適度に強くなるとMR値はほぼ半減し、サンプル4の構成では、外部磁界が適度に強くなるとMR値がほぼ倍増した。

【0249】以上の実施例では、自由磁性層が2層の中間層に挟まれた構成を持ち、自由磁性層が2層の磁性体層と1層の非磁性体層が交互に積層された構成について示したが、自由磁性層が、2n層(n=1、2・・・)の磁性体層と、(2n-1)層の非磁性体層が交互に積

層された構成を持つ場合でも同様の効果を得ることができ。

【0250】(実施例21) マグネトロンスパッタリング法によりSi熱酸化基板上に以下の素子を作製した。

【0251】(サンプル1)

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/PtMn(15)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Y)/NiFe(3)/Ta(3)/NiFe(3)/Ta(3)/NiFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Y)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(15)/Ta(3)

( サンプル 2 )

10 Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/PtMn(15)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Y)/NiFe(3)/Ru(0.9)/NiFe(3)/Ru(0.9)/NiFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Y)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(15)/Ta(3)

( サンプル 3 )

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/PtMn(15)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Y)/NiFe(3)/Ru(0.9)/NiFe(5)/Ru(0.9)/NiFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Y)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(15)/Ta(3)

( サンプル 4 )

20 Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/PtMn(15)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Y)/NiFe(3)/Ru(0.9)/NiFe(6)/Ru(0.9)/NiFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Y)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(15)/Ta(3)

( サンプル 5 )

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/PtMn(15)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Y)/NiFe(3)/Ru(0.9)/NiFe(7)/Ru(0.9)/NiFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Y)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(15)/Ta(3)

( サンプル 6 )

30 Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/PtMn(15)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Y)/NiFe(4)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Y)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(15)/Ta(3)

【0252】なお、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の膜厚Yは、RAが300Ωμm程度となる膜厚とした。この多層膜を5kOeの磁場中、280℃で熱処理し、EBとフォトリソグラフィーを用いて素子面積が0.1×0.3μm<sup>2</sup>になるようにメサ型に微細加工した。層間絶縁膜を形成し、上部電極を形成し、2つの中間層を持つ垂直電流型磁気抵抗素子とした。これらの素子の長手方向に磁界をかけMRを測定したところ、全ての素子で最適磁界において30%程度の磁気抵抗変化を得た。但し、サンプル3では、低磁界でのMRの上昇が小さく、サンプル6では抗磁力が最も大きかった。また、サンプル2では図14の左図、またサンプル4およびサンプル5で図15の右図に類したMR曲線を得た。サンプル3とサンプル4を比較した場合、サンプル3の自由磁性層構成が、NiFe(3)/Ru(0.9)/NiFe(5)/Ru(0.9)/NiFe(3)、またサンプル4の自由磁性層の構成が、NiFe(3)/Ru(0.9)/NiFe(6)/Ru(0.9)/NiFe(3)である。それぞれの磁性体層が完全に反強磁性結合を行っているとする、構成からサンプル4では自由磁

性層で完全な磁氣的閉鎖が行われ、低磁界領域における外部磁界に対する応答が悪いように思われる。しかしながら下地を $\text{Al}_2\text{O}_3$ およびRuとして、膜厚を変えたNiFeの実効的な飽和磁化(MRを測定する磁界レベルで到達する飽和磁化)をVSMにより測定したところ、NiFeの膜厚が薄いほど、実効的な飽和磁化が小さいことが分かった。この実効的な飽和磁化をもとに、サンプル3とサンプル4の膜厚×飽和磁化を比較すると、サンプル3においては、1層目と3層目の膜厚×飽和磁化の値の和が2層目の膜厚×飽和磁化とほぼ等しく、一方サンプル4では、1層目と3層目の和より2層目の値が大きいことが分かった。以上のことから、下地と磁性層の膜厚を考慮した実効的な飽和磁化等を考慮した膜構成が重要であることが分かる。

【0253】以上の実施例では第1固定磁性層、第1中間層、第1磁性体層、第1非磁性体層、第2磁性体層、第2非磁性体層、第3磁性体層、第2中間層、第2固定磁性層が順に形成された構成で、磁性体層nの平均膜厚を $d_n$ 、平均飽和磁化を $M_n$ ( $n=1, 2, 3$ )とすると、 $M3 \times d3 + M1 \times d1 \neq M2 \times d2$ である磁気抵抗素子について述べたが、自由磁性層が、 $(2n+1)$ 層( $n=1, 2, \dots$ )の磁性体層と、 $2n$ 層の非磁性体層が交互に積層された構成を持つ場合でも同様の効果がある。

【0254】(実施例22) マグネトロンスパッタリング法により6インチサイズのSi熱酸化基板上に以下の素子を作製した。

【0255】(サンプル1)

$\text{Ta}(3)/\text{Cu}(50)/\text{Ta}(3)/\text{PtMn}(15)/\text{CoFe}(3)/\text{Ru}(0.9)/\text{CoFe}(3)/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Y})/\text{CoFe}(3)/\text{Ru}(0.7)/\text{CoFe}(5)/\text{Ta}(3)$   
(サンプル2)

$\text{Ta}(3)/\text{Cu}(50)/\text{Ta}(3)/\text{PtMn}(15)/\text{CoFe}(3)/\text{Ru}(0.9)/\text{CoFe}(3)/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Y})/\text{CoFe}(3)/\text{Ru}(0.7)/\text{NiFe}(7)/\text{Ta}(3)$

【0256】なお、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の膜厚Yは、RAが $1\text{ k}\Omega\mu\text{m}$ 程度となる膜厚とした。またここで、Ru下地上のCoFe(5)とNiFe(7)それぞれの飽和磁化×膜厚はほぼ同じとした。この多層膜を $10\text{ kOe}$ の磁場中、 $280^\circ\text{C}$ で熱処理し、I線ステッパを用いて素子面積が $0.2 \times 0.6\mu\text{m}^2$ になるようにメサ型に微細加工した。層間絶縁膜を形成し、上部電極を形成し垂直電流型磁気抵抗素子とした。これらの素子を6インチのウエハ全体に渡ってMRを測定したところ、サンプル1での抗磁力のバラツキは10%程度、サンプル2での抗磁力のバラツキは5%程度であることが分かった。6インチウエハ内のCoFe、NiFeの膜厚分布は何れも3%程度であり、上記のバラツキを単純には説明できない。抗磁力のバラツキの原因の一つとして、実効飽和磁化の膜厚依存性が考えられる。実際、Ru下地上にCoFeとNiFeとをそれぞれ膜厚を変えて実効的な飽和磁化を求めたところ、5nmのCoFe薄膜は膜厚が1nm変化したときの実効的な飽和磁化の変動は2

0%、NiFeのそれは5%であった。また、同様に膜厚に対するCoFe単層及びNiFe単層の保磁力の変動は、CoFeで15%程度、NiFeで2%程度であった。以上のことから、大面積化したときの抗磁力のバラツキを押さえるために、多層構造を持つ自由磁性層に飽和磁化の異なる磁性体層、あるいは保磁力が異なる磁性体層を用いることが有効であると言える。

【0257】(実施例23) マグネトロンスパッタリング法により6インチサイズのSi熱酸化基板上に以下の素子を作製した。

【0258】(サンプル1)

$\text{Ta}(3)/\text{Cu}(50)/\text{Ta}(3)/\text{PtMn}(15)/\text{CoFe}(3)/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Y})/\text{CoFe}(3)/\text{Ru}(0.9)/\text{NiFe}(5)/\text{Ta}(3)$

(サンプル2)

$\text{Ta}(3)/\text{Cu}(50)/\text{Ta}(3)/\text{PtMn}(15)/\text{CoFe}(3)/\text{Ru}(0.9)/\text{CoFe}(3)/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Y})/\text{CoFe}(3)/\text{Ru}(0.9)/\text{NiFe}(5)/\text{Ta}(3)$

(サンプル3)

$\text{Ta}(3)/\text{Cu}(50)/\text{Ta}(3)/\text{PtMn}(15)/\text{CoFe}(2)/\text{Ru}(0.9)/\text{CoFe}(3.5)/\text{Ru}(0.9)/\text{CoFe}(2)/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Y})/\text{CoFe}(3)/\text{Ru}(0.9)/\text{NiFe}(5)/\text{Ta}(3)$

【0259】なお、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の膜厚Yは、RAが $1\text{ k}\Omega\mu\text{m}$ 程度となる膜厚とした。これらの多層膜を $10\text{ kOe}$ の磁場中、 $280^\circ\text{C}$ で熱処理し、リソグラフィーを用いて素子面積が $0.2 \times 0.6\mu\text{m}^2$ になるようにメサ型に微細加工した。層間絶縁膜を形成し、上部電極を形成し垂直電流型磁気抵抗素子とした。熱処理方向に対し、外部磁場印加方向が一定となるようにし、それぞれの素子のMRを測定した。サンプル1及びサンプル3は同じ何れも印加磁場の正負とMRの最大値と最小値をとる方向が一致し、サンプル2ではこれらとは反対の磁場特性を示した。サンプル1及びサンプル2、またはサンプル2とサンプル3を組み合わせて図10に示すように、2素子の作動出力を測定したところ、サンプル1とサンプル3の組み合わせでは、低磁界領域で、出力電圧が非対称となった。これは、サンプル1では固定磁性層が積層フェリ構造ではないため、非対称成分が生じたためであると思われる。従って、ヘッドやMRAM等で望まれる対称性がよい作動出力を得るためには、固定磁性層が中間層側より、 $2n$ 層の磁性体層と $(2n-1)$ 層の非磁性体層が交互に積層された磁気抵抗素子と、固定磁性層が中間層側より、 $(2n+1)$ 層の磁性体層と $2n$ の非磁性体層が交互に積層された磁気抵抗素子を組み合わせることが重要であると言える。

【0260】(実施例24) マグネトロンスパッタリング法によりCMOS基板上に以下の素子を作製した。

【0261】(サンプル1)

$\text{Ta}(3)/\text{Cu}(50)/\text{Ta}(3)/\text{PtMn}(15)/\text{CoFe}(3)/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Y})/\text{CoFe}(5)/\text{Ta}(3)/\text{CoFe}(3)$

(サンプル2)

$\text{Ta}(3)/\text{Cu}(50)/\text{Ta}(3)/\text{NiFeCr}(4)/\text{PtMn}(15)/\text{CoFe}(3)/\text{Al}_2\text{O}_3$

、(Y)/CoFe(5)/Ta(3)/CoFe(3)

【0262】なお、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の膜厚Yは、RAが1kΩμm程度となる膜厚とした。これらの多層膜を10kOeの磁場中、260℃で熱処理し、リソグラフィーを用いて素子面積が0.2×0.6μm<sup>2</sup>になるようにメサ型に微細加工した。層間絶縁膜を形成し、上部電極を形成し、垂直電流型磁気抵抗素子とした。これらのMRを測定後、続いて5%の水素雰囲気中で無磁界条件の下、400℃、30分の熱処理の後、MRを測定することを繰り返した。

【0263】サンプル1では、素子加工直後のMRは30%で400℃の熱処理1回目で12%まで減少し、400℃の熱処理2回目では10%程度まで低下した。一方、サンプル2では、素子加工直後のMRは30%で400℃の熱処理1回目で20%まで減少し、400℃の熱処理2回目では19%程度まで低下した。固定磁性層の一軸異方性形成熱処理の後、さらに高温で無磁界中の熱処理であるにも関わらず、何れのサンプルも優れた耐熱性を示した。また特に反強磁性体の下地層にNiFeCrを用いたサンプル2では、MRの劣化が少なかった。さらに様々なサンプルで調べたところ、還元雰囲気且つ無磁界中熱処理での耐熱性は450℃程度であることが分かった。また、素子の配線抵抗を調べたところ、通常の磁場中熱処理の後に、還元雰囲気での再熱処理をほどこすことで、配線抵抗が著しく低下することが分かった。

【0264】(実施例25) マグネトロンスパッタリング法によりSi熱酸化基板上に基板側から以下の素子を作製した。

【0265】(サンプル1)

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/NiFeCr(4)/PtMn(15)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/Al(0.4)-0/Al(0.3)-0/NiFe(5)/Ru(0.9)/NiFe(3)/Ta(3)

(サンプル2)

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/NiFeCr(4)/PtMn(15)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/Al(0.4)-0/Al(0.35)-0/NiFe(5)/Ru(0.9)/NiFe(3)/Ta(3)

(サンプル3)

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/NiFeCr(4)/PtMn(15)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/Al(0.4)-0/Al(0.3)-0/NiFe(5)/Ru(0.9)/NiFe(6)/Ru(0.9)/NiFe(5)/Al(0.4)-0/Al(0.3)-0/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(15)/Ta(3)

(サンプル4)

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/NiFeCr(4)/PtMn(15)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/Al(0.4)-0/Al(0.3)-0/NiFe(5)/Ru(0.9)/NiFe(3)/Cu(5)/NiFe(3)/Ru(0.9)/NiFe(5)/Al(0.4)-0/Al(0.3)-0/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(15)/Ta(3)

(サンプル5)

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/NiFeCr(4)/PtMn(15)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/Al(0.4)-0/Al(0.3)-0/NiFe(5)/Ru(0.9)/NiFe(3)/Cu(5)/NiFe(5)/Ru(0.9)/NiFe(3)/Al(0.4)-0/A

1(0.3)-0/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(15)/Ta(3)

ここでCoFeは、Co<sub>1</sub>Fe<sub>1</sub>を、NiFeは、Ni<sub>1</sub>Fe<sub>1</sub>を用いた。またNiFeCrは、Ni<sub>1</sub>Fe<sub>1</sub>Cr<sub>1</sub>、PtMnはPt<sub>1</sub>Mn<sub>1</sub>を用いた。

【0266】またAl(0.4)-0/Al(0.3)-0とは、Alを0.4nm成膜後、100mTorr、1分の酸素雰囲気中で酸化させた後、さらにAlを0.3nm成膜後、100mTorr、1分の酸素雰囲気中で酸化して形成したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (トンネル絶縁層)を意味している。尚、Al(0.4)-0/Al(0.35)-0も同様にそれぞれの膜厚のAlを成膜後100mTorrで酸化した。尚、これらの酸化条件は、酸化時間が1分程度である場合、10mTorrの圧力から、600mTorrの圧力まで、大きな差は見られなかった。

【0267】これらの多層膜を5kOeの磁場中、280℃で熱処理し、EBとフォトリソグラフィーを用いて素子面積が0.8×1.2μm<sup>2</sup>になるようにメサ型に微細加工した。層間絶縁膜を形成後、上部電極を形成し、垂直電流型磁気抵抗素子とした。

【0268】これらの素子の長手方向に磁界をかけMRを測定したところ、全ての素子で最適磁界において素子バイアスを1mV程度で測定するとサンプル1が40%、サンプル2が43%、サンプル3、サンプル4及びサンプル5がそれぞれ39%、40%、42%程度のMRを示した。また素子バイアスを500mV程度で測定すると、サンプル1が23%、サンプル2が20%で、バイアス依存によりほぼ半減している。一方、サンプル3、4及び5は35%、36%、35%であった。それぞれのRAはサンプル1が30Ωμm<sup>2</sup>、サンプル2が70Ωμm<sup>2</sup>、サンプル3、4、5が60Ωμm<sup>2</sup>であった。サンプル3、4及び5のRAは、サンプル1に比べ倍の値を示し、さらに、500mVの高バイアスにおけるMRに著しい改善がみられる。これは、サンプル3、4及び5が2つのトンネル絶縁層が直列に接続されているためと考えられる。さらにサンプル3、4及びサンプル5の外部磁界に対する非対称性を調べたところ、サンプル5、サンプル4、サンプル3の順に対称性が高かった。これは外部磁界に対して応答する、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>近傍の磁性体層が、サンプル3では互いに隣接し、且つ平行を保ったまま磁化回転を行うのに対し、サンプル4で非磁性導電層により、外部磁界に対して応答する磁性体層間の距離が開くこと、またサンプル5では非磁性体導電層を介して隣り合う磁化が互いに反平行を保ったまま磁化回転を行うことができるために、静磁エネルギーが減少したためであると思われる。また、またサンプル4またはサンプル5の構成で、図17に示すような2電流一致方式による書き込み実験を行ったところ、同一書き込み電流で、高いMRを得たのはCuの厚みが2.6nm~50nmであった。またCu以外、Al、TiN、TiWN、CuAl、CuAlTi、Ag、Au、Pt等の通常導電性電極材料として用いら

れる非磁性体であれば同様の結果を得ることができる。

【0269】(実施例26) マグネトロンスパッタリング法によりSi熱酸化基板上に以下の素子を作製した。

【0270】(サンプル1)

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/NiFeCr(4)/PtMn(15)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/Cu(5)/CoFe(1)/NiFe(3)/Ru(0.9)/NiFe(3)/Ta(3)

(サンプル2)

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/NiFeCr(4)/PtMn(15)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/Cu(10)/CoFe(1)/NiFe(3)/Ru(0.9)/NiFe(3)/Ta(3)

(サンプル3)

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/NiFeCr(4)/PtMn(15)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/Cu(5)/CoFe(1)/NiFe(3)/Ru(0.9)/NiFe(6)/Ru(0.9)/NiFe(3)/CoFe(1)/Cu(5)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(15)/Ta(3)

(サンプル4)

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/NiFeCr(4)/PtMn(15)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/Cu(5)/CoFe(1)/NiFe(3)/Ru(0.9)/NiFe(3)/Cu(5)/NiFe(3)/Ru(0.9)/NiFe(5)/CoFe(1)/Cu(5)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(15)/Ta(3)

(サンプル5)

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/NiFeCr(4)/PtMn(15)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/Cu(5)/CoFe(1)/NiFe(3)/Ru(0.9)/NiFe(3)/Cu(5)/NiFe(5)/Ru(0.9)/NiFe(3)/CoFe(1)/Cu(5)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(15)/Ta(3)

【0271】ここでCoFeは、Co<sub>100</sub>Fe<sub>0</sub>を、NiFeは、Ni<sub>100</sub>Fe<sub>0</sub>を用いた。またNiFeCrは、Ni<sub>100</sub>Fe<sub>0</sub>Cr<sub>0</sub>、PtMnはPt<sub>100</sub>Mn<sub>0</sub>を用いた。

【0272】これらの多層膜を5 kOeの磁場中、280℃で熱処理し、EBとフォトリソグラフィーを用いて素子面積が0.5×0.5μm<sup>2</sup>になるようにメサ型に微細加工した。層間絶縁膜を形成後、上部電極を形成し、垂直電流型磁気抵抗素子とした。

【0273】これらの素子の長手方向に磁界をかけMRを測定したところ、全ての素子で最適磁界において素子バイアスを1 mV程度で測定するとサンプル1が28%、サンプル2が15%、サンプル3、サンプル4及びサンプル5がそれぞれ49%、47%、42%程度のMRを示した。サンプル3、4及びサンプル5の外部磁界に対する非対称性を調べたところ、サンプル5、サンプル4、サンプル3の順に対称性が高いことがわかった。

【0274】(実施例27) マグネトロンスパッタリング法によりSi熱酸化基板上に以下の素子を作製した。

【0275】Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/NiFeCr(4)/PtMn(15)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Y)/NiFe(5)/Ru(0.9)/NiFe(3)/Ru(0.9)/NiFe(5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Y)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(15)/Ta(3)

ここでCoFeは、Co<sub>100</sub>Fe<sub>0</sub>を、NiFeは、Ni<sub>100</sub>Fe<sub>0</sub>を用いた。またNiFeCrは、Ni<sub>100</sub>Fe<sub>0</sub>Cr<sub>0</sub>、PtMnはPt<sub>100</sub>Mn<sub>0</sub>を用いた。なお、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の膜厚Yは、RAが1 kΩμm程度となる膜厚とした。

【0276】これらの多層膜を5 kOeの磁場中、280℃で熱処理し、EBとフォトリソグラフィーを用いて素子面積が0.5×0.5μm<sup>2</sup>になるようにメサ型に微細加工した。層間絶縁膜を形成後、上部電極を形成し、垂直電流型磁気抵抗素子とした。

【0277】これらの素子の長手方向に磁界をかけMRを測定したところ、全ての素子で最適磁界において素子バイアスを1 mV程度で測定するとサンプル1が41%であり、500 mVでの測定は40%、1 Vでの測定は37%と著しくバイアス依存性が改善されていることがわかった。

【0278】(実施例28)

(サンプル1)

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/NiFeCr(4)/PtMn(15)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Y)/NiFe(2)/Ta(3)

(サンプル2)

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/NiFe(2)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Y)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(15)/Ta(3)

(サンプル3)

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/NiFeCr(4)/PtMn(15)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Y)/NiFe(2)/NiFeCr(4)/Ta(3)

(サンプル4)

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/NiFeCr(4)/NiFe(2)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Y)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(15)/Ta(3)

【0279】ここでCoFeは、Co<sub>100</sub>Fe<sub>0</sub>を、NiFeは、Ni<sub>100</sub>Fe<sub>0</sub>を用いた。またNiFeCrは、(Ni<sub>100</sub>Fe<sub>0</sub>)<sub>100-X</sub>Cr<sub>X</sub>を、PtMnはPt<sub>100</sub>Mn<sub>0</sub>を用いた。なお、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の膜厚Yは、RAが1 kΩμm程度となる膜厚とした。

【0280】これらの多層膜を5 kOeの磁場中、280℃で熱処理し、EB及びフォトリソグラフィーを用いて素子面積が0.3×0.9μm<sup>2</sup>になるようにメサ型に微細加工した。層間絶縁膜を形成後、上部電極を形成し、垂直電流型磁気抵抗素子とした。

【0281】これらの素子の長手方向に磁界をかけMRを測定したところ、サンプル1およびサンプル2ではスピンバルブ型のMRが観測されず、これは、薄膜化によるNiFe層の磁気と思われる。一方、サンプル2およびサンプル3においては30%程度のMRが得られた。次に、(Ni<sub>100</sub>Fe<sub>0</sub>)<sub>100-X</sub>Cr<sub>X</sub>でXを変化させて調べたところ、スピンバルブ型のMRが得られたのはXが50以下の時であった。但し、Xが10以下では抗磁力の増大が著しく、これはNiFeCrの磁化が大きくなり反磁界が増大したためである。この境界でのNiFeCrの飽和磁化は約0.2 Tであった。またXが25で飽和磁化はほぼゼロとなった。同様効果はCrの他、Mo、Wでもみられた。また本実施例では自由磁性層が単層で、組成がNi<sub>100</sub>Fe<sub>0</sub>の



場合を示したが、 $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x$ では、 $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_{1-y}\text{O}_y$  ( $\text{Cr}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{W}$ )<sub>1</sub>、また  $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x$ では  $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{1-y}\text{O}_y$  ( $\text{Cr}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{W}$ )<sub>1</sub> から選ばれる組成をもつバッファ層でそれぞれの自由磁性層の薄膜化時 (4~1 nm程度) のMR特性の向上がみられた。

【0282】(実施例29) マグネトロンスパッタリング法によりSi熱酸化基板上に基板側から以下の素子を作製した。

【0283】(サンプル1)

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/CoFe(1.25)/Ru(0.8)/CoFe(2.25)/Al<sub>1</sub>O<sub>3</sub>(Y)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(20)/Ta(3)

(サンプル2)

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/CoFe(1.5)/Ru(0.8)/CoFe(2.5)/Al<sub>1</sub>O<sub>3</sub>(Y)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(20)/Ta(3)

(サンプル3)

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/CoFe(2)/Ru(0.8)/CoFe(3)/Al<sub>1</sub>O<sub>3</sub>(Y)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(20)/Ta(3)

(サンプル4)

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/CoFe(2)/Ru(0.8)/CoFe(4)/Ru(0.8)/CoFe(3)/Al<sub>1</sub>O<sub>3</sub>(Y)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(20)/Ta(3)

(サンプル5)

Ta(3)/Cu(50)/Ta(3)/CoFe(3)/Ru(0.8)/CoFe(5)/Ru(0.8)/CoFe(3)/Al<sub>1</sub>O<sub>3</sub>(Y)/CoFe(3)/Ru(0.9)/CoFe(3)/PtMn(20)/Ta(3)

ここでCoFeは、 $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x$ を用いた。

【0284】なお、Al<sub>1</sub>O<sub>3</sub>の膜厚Yは、RAが100 Ω μm程度となる膜厚とした。これらの多層膜を5 kOeの磁場中、280℃で熱処理し、EBとフォトリソグラフィを用いて素子面積が0.1×0.2 μm<sup>2</sup>になるようにメサ型に微細加工した。層間絶縁膜を形成後、上部電極を形成し、さらに保護膜を形成し、垂直電流型磁気抵抗素子とした。

【0285】作製した素子数は一つの多層膜につき10素子とした。これらの素子の長手方向に磁界をかけMRを測定したところ、何れの素子の磁化反転磁界(抗磁力)もほぼ同じであった。これの素子をMRが最大になる方向に磁化反転を行い、不活性ガス中で、素子温度を200℃および300℃まで上昇させ、24時間放置し、それぞれの温度でのメモリ安定性を調べた。その結果、200℃ではサンプル1では、2割の素子が初期のメモリを失ったが、その他のサンプルは初期メモリを保った。次に、350℃では、サンプル1では4割、サンプル2では1割の素子がメモリを失ったものの、その他のサンプルは初期メモリを保った。

【0286】以上のことから、少なくとも自由磁性層を構成する磁性体の厚みの合計が4 nm以上必要であることがわかる。また、本実験ではCoFeを磁性体層に用いたが、NiFeを用いた実験では少なくとも7 nm以上、さらにFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>を用いたときは少なくとも10 nm以上必要で

あった。

【0287】全ての素子で最適磁界において素子バイアスを1 mV程度で測定するとサンプル1が40%、サンプル2が43%、サンプル3、サンプル4及びサンプル5がそれぞれ39%、40%、42%程度のMRを示した。また素子バイアスを500 mV程度で測定すると、サンプル1が23%、サンプル2が20%で、バイアス依存によりほぼ半減している。一方、サンプル3、4及び5は35%、36%、35%であった。それぞれのRAはサンプル1が30 Ω μm<sup>2</sup>、サンプル2が70 Ω μm<sup>2</sup>、サンプル3、4、5が60 Ω μm<sup>2</sup>であった。サンプル3、4及び5のRAは、サンプル1に比べ倍の値を示し、さらに、500 mVの高バイアスにおけるMRに著しい改善がみられる。これは、サンプル3、4及び5が2つのトンネル絶縁層が直列に接続されているためと考えられる。さらにサンプル3、4及びサンプル5の外部磁界に対する非対称性を調べたところ、サンプル5、サンプル4、サンプル3の順に対称性が高かった。これは外部磁界に対して応答する、Al<sub>1</sub>O<sub>3</sub>近傍の磁性体層が、サンプル3では互いに隣接し、且つ平行を保ったまま磁化回転を行うのに対し、サンプル4で非磁性導電層により、外部磁界に対して応答する磁性体層間の距離が開くこと、またサンプル5では非磁性体導電層を介して隣り合う磁化が互いに反平行を保ったまま磁化回転を行うことができるために、静磁エネルギーが減少したためであると思われる。また、またサンプル4またはサンプル5の構成で、図17に示すような2電流一致方式による書き込み実験を行ったところ、同一書き込み電流で、高いMRを得たのはCuの厚みが50 nm以下の場合であった。

【0288】以上のことから、少なくとも自由磁性層を構成する磁性体の厚みの合計が4 nm以上必要であることがわかる。また、本実験ではCoFeを磁性体層に用いたが、NiFeを用いた実験では少なくとも7 nm以上、さらにFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>を用いたときは少なくとも10 nm以上必要であった。

【0289】

【発明の効果】本発明の垂直電流型磁気抵抗素子により、従来困難であった抵抗磁力、高MRと高耐熱性が実現できる。高MRは、磁気センサーの感度向上、抵抗磁力化はMRAM等の磁気メモリーの書き込み消費電力低減、さらに高耐熱性は、MRAMを作製するCMOSや配線特性バラツキを抑制するポストアニール温度の向上が可能になるという効果がある。この結果、HDD、光ディスク、DDSなどの磁気記録媒体の記録密度向上、ビットエラーレートの向上に効果があり、さらに、MRAMの高密度化と、MRAMの低消費電力化に効果がある。また本発明の垂直電流型磁気抵抗素子を用いたMRAMは、低消費電力かつ大容量メモリとして携帯機器等への搭載が可能になるという顕著な効果もある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の垂直電流型磁気抵抗素子の一形態の断面図である。

【図2】 (a) (b)とも(実施例1)のサンプル①のMR曲線を示す図である。

【図3】 (a) (b)とも(実施例1)のサンプル②のMR曲線を示す図である。

【図4】 (a) (b)とも(実施例1)のサンプル③のMR曲線を示す図である。

【図5】 自由磁性層内の外部磁場に対する磁化の応答の例を示す図である。

【図6】 素子幅と抗磁力の関係の例を示す図である。

【図7】 本発明の垂直電流型磁気抵抗素子の別の形態の断面図である。

【図8】 本発明の垂直電流型磁気抵抗素子のまた別の形態の断面図である。

【図9】 フラックスガイドを用いた磁気センサの一例を示す断面図である。

【図10】 フラックスガイドを用いた磁気センサの動作原理を示す図である。

【図11】 MRの熱処理特性の例を示す図である。

【図12】 本発明の垂直電流型磁気抵抗素子を用いたメモリの例を示す図(a)と、自由磁性層の素子形状の例を幅a、bを用いて示した図(b)である。

【図13】 フラックスガイドを用いた磁気センサの別の例を示す断面図である。

【図14】 (a) (b)とも自由磁性層の膜厚構成を変えたMR曲線の例を示す図である。

【図15】 本発明の非破壊読み出し磁気抵抗素子の例の動作原理を示す図である。

【図16】 本発明の非破壊読み出し磁気抵抗素子の別

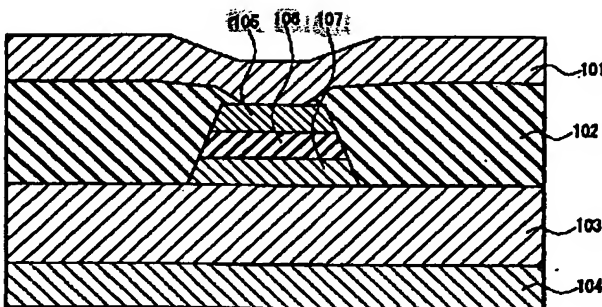
の例の動作原理を示す図である。

【図17】 本発明の非破壊読み出しメモリの構成の例を示す図

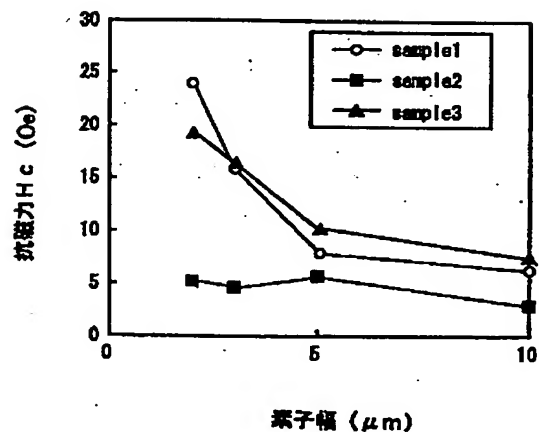
【符合の説明】

- 101 上部電極
- 102 層間絶縁膜
- 103 下部電極兼下地層
- 104 基板
- 105 自由磁性層
- 106 中間層
- 107 固定磁性層
- 201 下部シールド
- 202 下地層兼磁気分離層
- 203、213 層間絶縁膜
- 205 第1磁性体層
- 206 中間層
- 207 固定磁性層
- 210 フラックスガイド
- 211 上部シールド
- 212 磁気分離層
- 215 非磁性体層/第3磁性体層
- 216 中間層
- 217 固定磁性層
- 401 固定磁性層
- 402 中間層
- 403 第1磁性体層
- 404 非磁性層
- 405 第2磁性体層
- 406 第2非磁性体
- 407 第3磁性体層(メモリ層)

【図1】

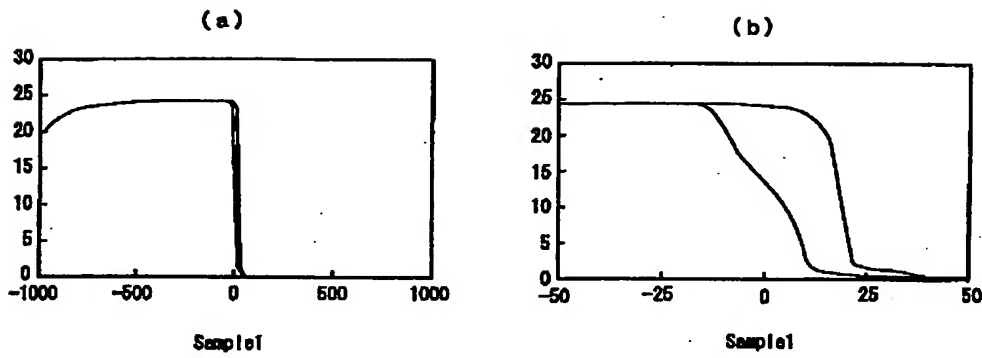


【図6】

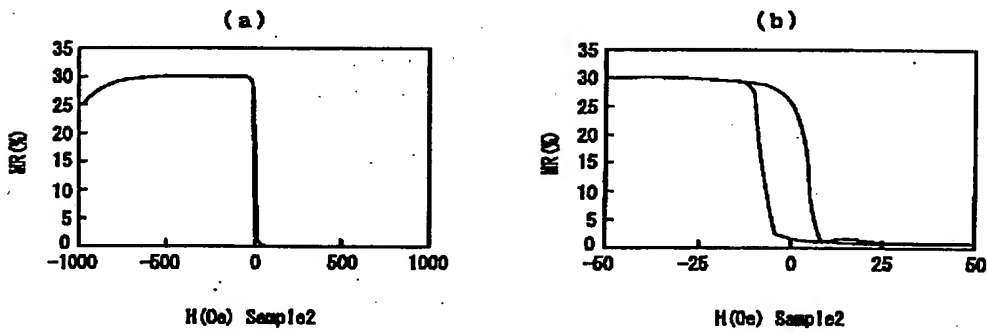




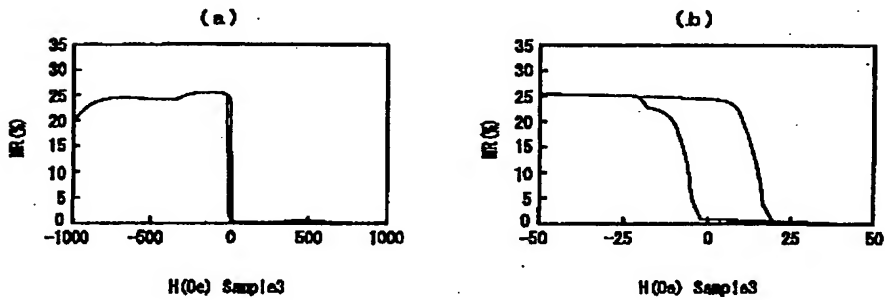
【図 2】



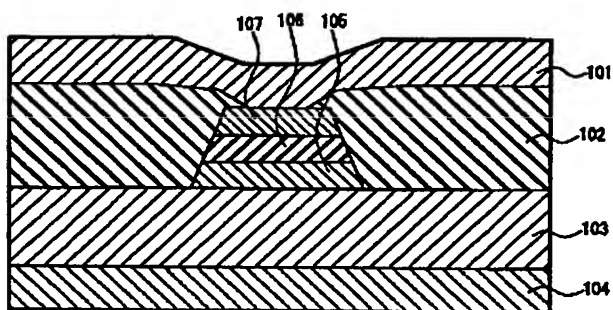
【図 3】



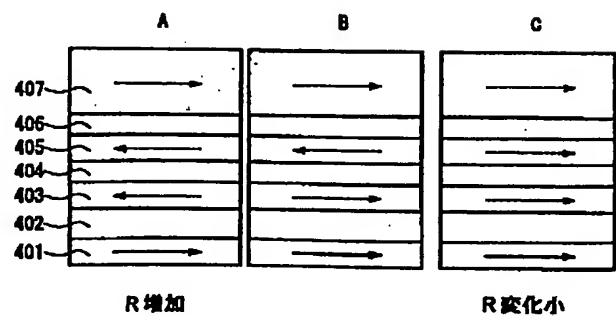
【図 4】



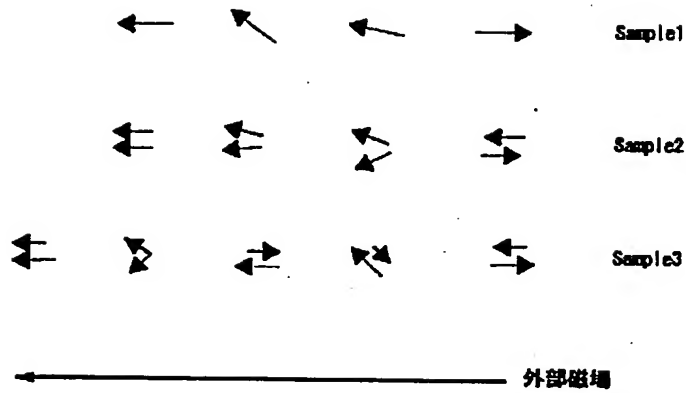
【図 7】



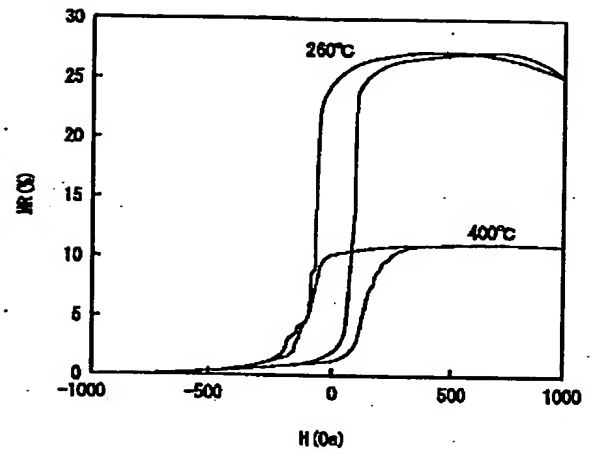
【図 15】



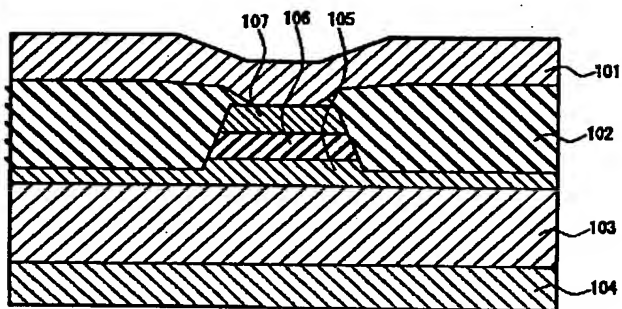
【図5】



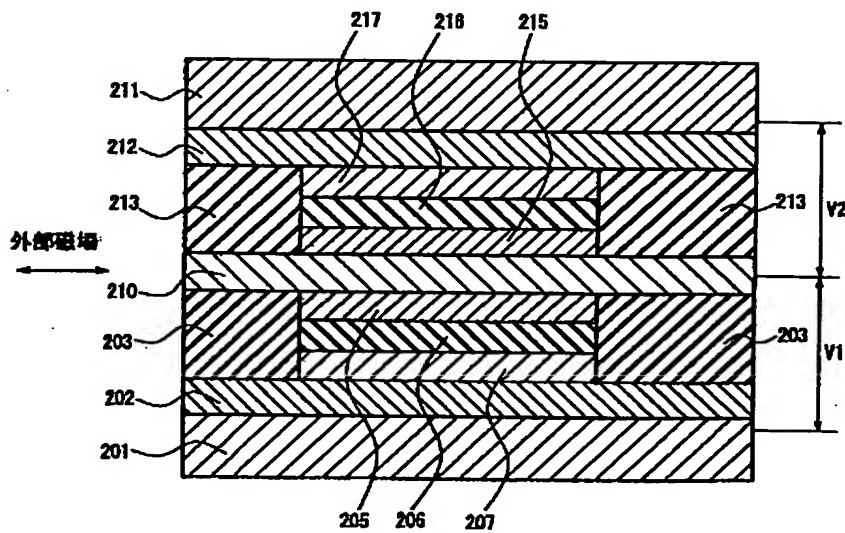
【図11】



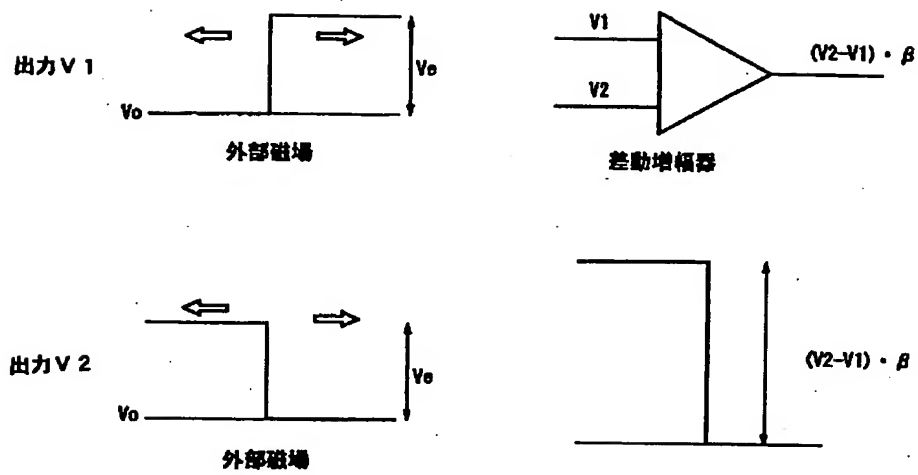
【図8】



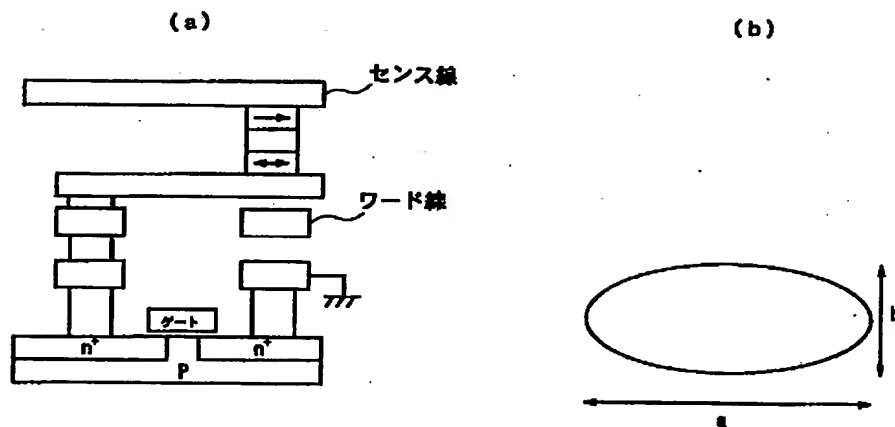
【図9】



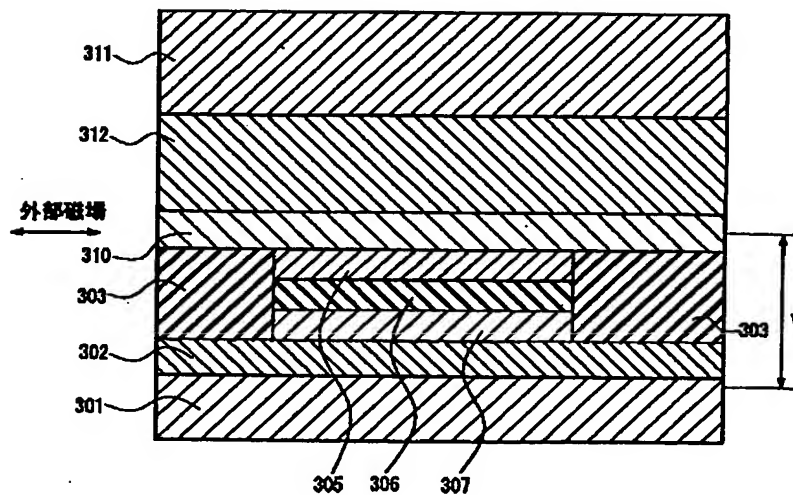
【図10】



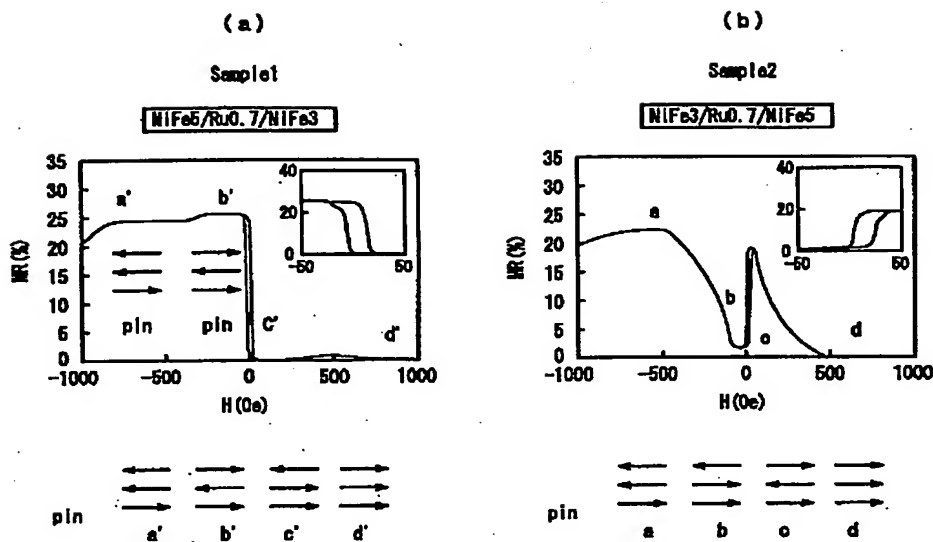
【図12】



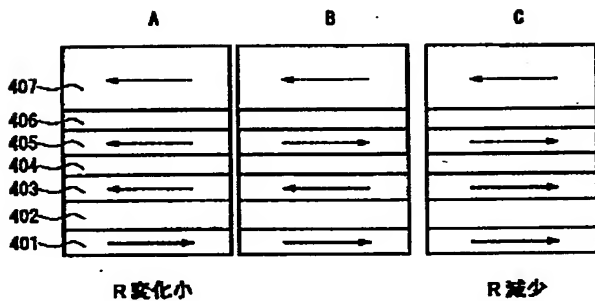
【図13】



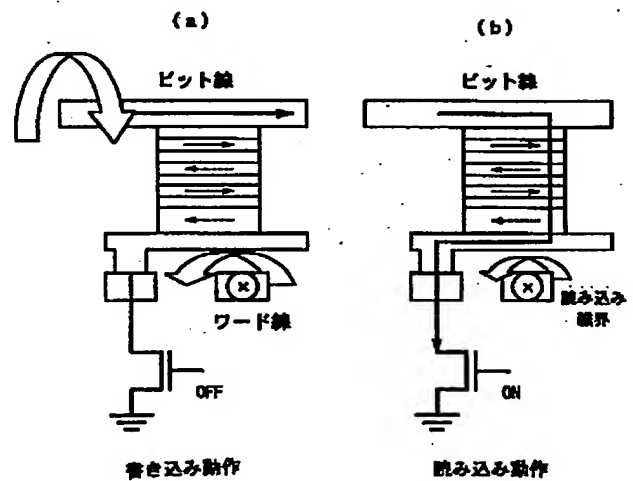
【図14】



【図16】



【図17】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup> 識別記号  
H01L 27/105  
43/12

F I テーマコード (参考)  
27/10 447  
G01R 33/06 R

(72)発明者 小田川 明弘  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内  
(72)発明者 飯島 賢二  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 榊間 博  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

Fターム(参考) 2G017 AA01 AB07 AD55 AD65  
5E049 AA01 AA04 AA07 AC00 AC05  
CB02 DB12 GC01  
5F083 FZ10 GA05 GA09 GA11 JA37  
JA39 PR22 PR33

